

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 11 月 21 日 (21.11.2002)

PCT

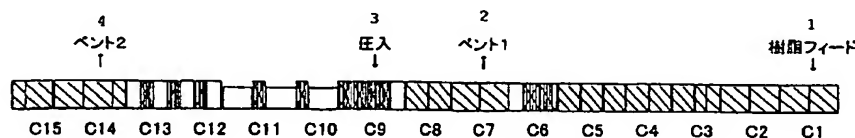
(10) 国際公開番号  
WO 02/092643 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04607
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 13 日 (13.05.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-143111 2001 年 5 月 14 日 (14.05.2001) JP  
特願2001-371911 2001 年 12 月 5 日 (05.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 薫 (IKEDA, Kaoru) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 中務 茂樹 (NAKATSUKASA, Shigeki); 〒710-0047 岡山県倉敷市大島505-14 森特許事務所 Okayama (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: MODIFIED ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 変性エチレン-ビニルアルコール共重合体及びその製造方法



5 □ :筒状エレメント

8 ▨ :スクリューエレメント

6 □ :シールリング

9 ▨ :ニーディングディスク (2条左)

7 ▨ :ニーディングディスク (2条ニュートラル)

10 ▨ :ニーディングディスク (2条右)

1...RESIN FEED

6...SEAL RING

2...BENT 1

7...KNEADING DISC (DOUBLE THREAD, NEUTRAL)

3...INTRODUCTION BY PRESSING

8...SCREW ELEMENT

4...BENT 2

9...KNEADING DISC (DOUBLE THREAD, LEFT)

5...CYLINDRICAL ELEMENT

10...KNEADING DISC (DOUBLE THREAD, RIGHT)

(57) Abstract: A modified ethylene-vinyl alcohol copolymer (C) having an ethylene content of 5 to 55 mol %, which contains a specific structural unit (I) in an amount of 0.3 to 40 mol % and may be obtained by reacting an ethylene-vinyl alcohol copolymer (A) with a monovalent epoxy compound (B) having a molecular weight of 500 or less; and a method for producing the modified ethylene-vinyl alcohol copolymer (C) which comprises melting and kneading an ethylene-vinyl alcohol copolymer (A) with a monovalent epoxy compound (B) in an extruder. The modified ethylene-vinyl alcohol copolymer (C) is superior to a non-modified ethylene-vinyl alcohol copolymer (A) in transparency, stretchability, softness and flexing resistance due to the specific structural unit (I) incorporated therein, and thus, can be used as a barrier material in various applications requiring the above performance capabilities.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開 類:  
— 国際調査報告

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

エチレンービニルアルコール共重合体 (A) と分子量 500 以下の一価エポキシ化合物 (B) とを反応させて得られる、特定の構造単位 (I) を 0.3 ~ 40 モル%含有する、エチレン含有量 5 ~ 55 モル%の変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) である。この変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) は、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) と一価エポキシ化合物 (B) とを、押出機内で溶融混練して製造することができる。変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) は、特定の構造単位 (I) を含有することによって、未変性のエチレンービニルアルコール共重合体 (A) よりも透明性、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性に優れている。したがって、このような性能が活かせる様々な用途に、バリア材として使用することができる。

## 明細書

## 変性エチレンービニルアルコール共重合体及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、バリア性、透明性、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性に優れる変性エチレンービニルアルコール共重合体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

- 10 エチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）は透明性及びガスバリア性に優れているが、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性に欠ける欠点がある。この欠点を改善するために、EVOHにエチレンー酢酸ビニル共重合体やエチレンープロピレン共重合体等の柔軟な樹脂をブレンドする方法が知られている。しかし、この方法では、透明性が大きく低下する欠点がある。
- 15 また、耐ストレスクラッキング性、耐極性溶剤性、耐水性に優れ、かつ良好な酸素等のガスバリア性と優れた成形性、特に延伸性を併せ持った、エチレン含有量25～60モル%、ケン化度95モル%以上、ケイ素含有量0.0005～0.2モル%のケイ素含有EVOHからなる溶融成形材料が知られている（特開昭60-144304号公報参照）。
- 20 特開昭50-12186号公報には、エチレン含有率が20～90モル%でありかつケン化度が95%以上であるEVOH100重量部に対して0.01～0.8重量部の多価のエポキシ化合物を反応させることを特徴とする、成形加工性の改良されたEVOH変性物の製造方法が開示されている。
- 25 しかしながら、上記した従来の技術では、EVOHが有する延伸性、柔軟性及び耐屈曲性がいずれにおいても必ずしも十分とはいえなかった。さらに、EVOHの延伸性、柔軟性及び耐屈曲性と、透明性とを同時に満足するものではなかつ

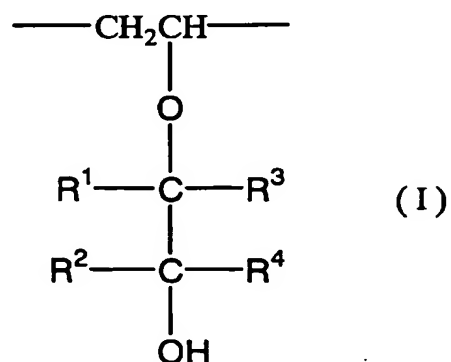
た。

特開昭 50-12186 号公報には、成形加工性の改良として、EVOH を T-ダイによりフィルムに成形するときのネックイン（製品巾がダイス・スリット巾より狭くなる現象）の改良が記載されているが、本発明の目的である延伸性、

- 5 柔軟性及び耐屈曲性の改良については、全く記載されていない。また、上記公報に記載されている、多価のエポキシ化合物を特定量反応させた EVOH では、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性の改善効果が得られない。さらに、多価のエポキシ化合物を用いた場合は、本願発明で特定する、エポキシ化合物による変性量が、特定の範囲内である EVOH を製造することが困難である。
- 10 本発明の目的は、バリア性、透明性、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性に優れる変性エチレンービニルアルコール共重合体及びそれからなるバリア材を提供しようとするものである。また、そのような変性エチレンービニルアルコール共重合体の製造方法を提供するものである。

#### 15 発明の開示

上記課題は、下記構造単位（I）を 0.3～40 モル％含有する、エチレン含有量 5～55 モル％の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）を提供することによって解決される。



- 20 （式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は、水素原子、炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素



基、炭素数 3～10 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は同じ基でも良いし、異なっても良い。また、 $R^3$ と $R^4$ とは結合していても良い。また $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は水酸基、カルボキシル基又はハロゲン原子を有していても良い。)

- 5 好適な実施態様では、前記 $R^1$ 及び $R^2$ がともに水素原子である変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) である。より好適な実施態様では、前記 $R^3$ 及び $R^4$ のうち、一方が炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基であり、他方が水素原子である変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) である。また別のより好適な実施態様では、前記 $R^3$ 及び $R^4$ のうち、一方が $(CH_2)_iOH$ で表される
- 10 置換基 (ただし、 $i$  は 1～8 の整数) であり、他方が水素原子である変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) である。

- 好適な実施態様では、周期律表第 3～12 族に属する金属のイオンを 0.1～20  $\mu\text{mol/g}$  含有する変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) である。より好適な実施態様では、スルホン酸イオンを含有する変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) である。さらに好適な実施態様では、アルカリ金属イオンの含有量がスルホン酸イオンの含有量の 1～50 倍 (モル比) である変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) である。
- 15

- 好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) の、20℃、65%RHにおける酸素透過速度が $100\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) の、20℃、65%RHにおける炭酸ガス透過速度が $500\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) の、23℃、50%RHにおける引張強伸度測定におけるヤング率が $140\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以下である。また、好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) の、23℃、50%RHにおける引張強伸度測定における引張降伏点強度が0.5～7  $\text{kgf}/\text{mm}^2$
- 20
- 25

であり、かつ引張破断伸度が150%以上である。

また、本発明が解決しようとする課題は、エチレンービニルアルコール共重合体（A）と分子量500以下の一価エポキシ化合物（B）とを反応させることを特徴とする変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法を提供することによっても達成される。

好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体（A）100重量部と一価エポキシ化合物（B）1～50重量部とを反応させる変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法である。

好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体（A）のエチレン含有量が5～55モル%で、ケン化度が90%以上である変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法である。

好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体（A）のアルカリ金属塩の含有量が金属元素換算で50ppm以下である変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法である。また、好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体（A）のアルカリ土類金属塩の含有量が金属元素換算で20ppm以下である変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法である。

好適な実施態様では、一価エポキシ化合物（B）が、炭素数2～8のエポキシ化合物である変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法である。

好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体（A）と一価エポキシ化合物（B）との反応を、押出機内で行うことを特徴とする変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法である。より好適な実施態様では、押出機内で熔融状態のエチレンービニルアルコール共重合体（A）に対して、一価エポキシ化合物（B）を添加する変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法である。

好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体（A）と一価エポ

キシ化合物（Ｂ）とを、周期律表第３～１２族に属する金属のイオンを含む触媒（Ｄ）の存在下に押出機内で熔融混練する変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）の製造方法である。

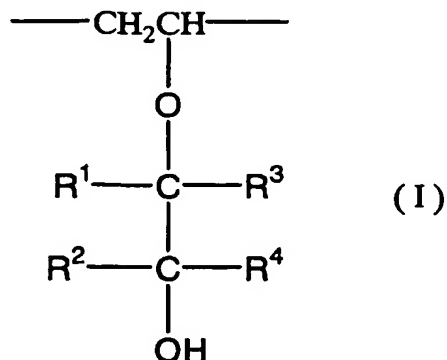
好適な実施態様では、前記触媒（Ｄ）が、亜鉛イオンを含む変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）の製造方法である。好適な実施態様では、前記触媒（Ｄ）が、スルホン酸イオンを含む変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）の製造方法である。好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体（Ａ）の重量に対する金属イオンのモル数で  $0.1 \sim 20 \mu\text{mol/g}$  の触媒（Ｄ）を存在させる変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）の製造方法である。また、好適な実施態様では、熔融状態のエチレンービニルアルコール共重合体（Ａ）に対して、一価エポキシ化合物（Ｂ）と触媒（Ｄ）の混合物を添加する変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）の製造方法である。

好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体（Ａ）と一価エポキシ化合物（Ｂ）とを触媒（Ｄ）の存在下に熔融混練した後に、触媒失活剤（Ｅ）を添加して更に熔融混練する、変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）の製造方法である。より好適な実施態様では、前記触媒失活剤（Ｅ）がキレート化剤である変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）の製造方法である。

好適な実施態様では、触媒（Ｄ）に含まれる金属イオンのモル数に対する触媒失活剤（Ｅ）のモル数の比（ $E/D$ ）が  $0.2 \sim 10$  である変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）の製造方法である。また、好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体（Ａ）と一価エポキシ化合物（Ｂ）とを、触媒（Ｄ）の存在下に熔融混練し、未反応の一価エポキシ化合物（Ｂ）を除去した後に触媒失活剤（Ｅ）を添加する変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）の製造方法である。

好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体（Ｃ）が、下記構造単位（Ｉ）を  $0.3 \sim 40$  モル％含有する、エチレン含有量  $5 \sim 55$  モル％

の変性エチレンービニルアルコール共重合体である前記変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) の製造方法である。



- (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は同じ基でも良いし、異なっても良い。また、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ とは結合していても良い。また $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水酸基、カルボキシル基又はハロゲン原子を有していても良い。)

- 好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) はバリア材として用いられる。

好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) は、それからなる組成物として用いられる。

- 好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) は、押出成形品、フィルム、シート、延伸フィルム、熱成形品、熱収縮フィルム、壁紙、化粧版、パイプ、ホース、異形成品、押出ブロー成形品又はフレキシブル包装材料として用いられる。

- 好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) と、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) 以外の樹脂とを積層してなる多層構造体である。より好適な実施態様では、前記変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) 以外の樹脂が、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポ

リスチレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル及びポリカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種である多層構造体である。また別のより好適な実施態様では、前記変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）以外の樹脂が、エラストマーである多層構造体である。

5 好適な実施態様では、前記多層構造体からなる共押出フィルム又は共押出シートである。

好適な実施態様では、前記多層構造体からなる多層パイプである。より好適な実施態様では、前記多層パイプからなる燃料パイプ又は温水循環用パイプである。

10 好適な実施態様では、前記多層構造体からなる多層ホースである。より好適な実施態様では、前記多層ホースからなる燃料ホースである。

好適な実施態様では、前記多層構造体からなる共押出ブロー成形容器である。

好適な実施態様では、前記多層構造体からなる共射出ブロー成形容器である。

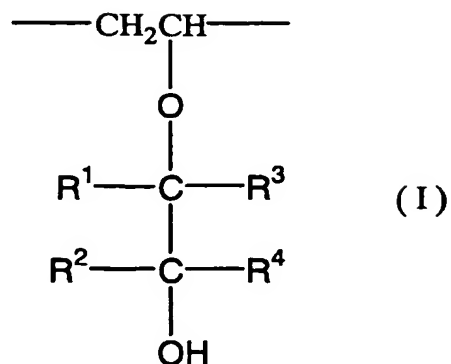
より好適な実施態様では、前記変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）

15 以外の樹脂がポリエステル、ポリプロピレン及びポリエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種である共射出ブロー成形容器である。また別のより好適な実施態様では、前記変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）以外の樹脂からなる層が、変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなる層の両面に直接接触するように配置されてなる共射出ブロー成形容器である。

20

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の変性EVOH（C）は、下記構造単位（I）を0.3～40モル%含有する、エチレン含有量5～55モル%の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）である。



- (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基（アルキル基又はアルケニル基など）、炭素数3～10の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基など）、炭素数6～10の芳香族炭化水素基（フェニル基など）を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は同じ基でもよいし、異なってもよい。また、 $R^3$ と $R^4$ とは結合していてもよい（ただし、 $R^3$ 及び $R^4$ がともに水素原子の場合は除かれる）。また上記の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は他の基、例えば、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子などを有していてもよい。）
- 10 より好適な実施態様では、前記 $R^1$ 及び $R^2$ がともに水素原子である。さらに好適な実施態様では、前記 $R^1$ 及び $R^2$ がともに水素原子であり、前記 $R^3$ 及び $R^4$ のうち、一方が炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であって、かつ他方が水素原子である。好適には、前記脂肪族炭化水素基がアルキル基又はアルケニル基である。変性EVOH（C）をバリア材として使用する際のガスバリア性を特に重視
- 15 する観点からは、前記 $R^3$ 及び $R^4$ のうち、一方がメチル基又はエチル基であり、他方が水素原子であることがより好ましい。

- また、変性EVOH（C）をバリア材として使用する際のガスバリア性の観点からは、前記 $R^3$ 及び $R^4$ のうち、一方が $(\text{CH}_2)_i\text{OH}$ で表される置換基（ただし、 $i = 1 \sim 8$ の整数）であり、他方が水素原子であることも好ましい。バリア
- 20 材としてのガスバリア性を特に重視する場合は、前記の $(\text{CH}_2)_i\text{OH}$ で表され

る置換基において、 $i = 1 \sim 4$ の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることがさらに好ましい。

- 本発明の変性EVOH(C)に含まれる上述の構造単位(I)の量は0.3～40モル%の範囲内であることが必要である。構造単位(I)の量の下限は、0.5モル%以上であることが好ましく、1モル%以上であることがより好ましく、2モル%以上であることがさらに好ましい。一方、構造単位(I)の量の上限は、35モル%以下であることが好ましく、30モル%以下であることがより好ましく、25モル%以下であることがさらに好ましい。含まれる構造単位(I)の量が上記の範囲内にあることで、ガスバリア性、透明性、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性を兼ね備えた変性EVOH(C)を得ることができる。

- 本発明の変性EVOH(C)のエチレン含有量は5～55モル%であることが好ましい。本発明の変性EVOH(C)が、良好な延伸性、柔軟性及び耐屈曲性を得る観点からは、変性EVOH(C)のエチレン含有量の下限はより好適には10モル%以上であり、さらに好適には20モル%以上であり、特に好適には25モル%以上であり、さらに好適には31モル%以上である。一方、本発明の変性EVOH(C)のガスバリア性の観点からは、変性EVOH(C)のエチレン含有量の上限はより好適には50モル%以下であり、さらに好適には45モル%以下である。エチレン含有量が5モル%未満の場合は溶融成形性が悪化する虞があり、55モル%を超えるとガスバリア性が不足する虞がある。

- 本発明の変性EVOH(C)を構成する、上記構造単位(I)及びエチレン単位以外の構成成分は、主としてビニルアルコール単位である。このビニルアルコール単位は、通常、原料のEVOH(A)に含まれるビニルアルコール単位のうち、一価エポキシ化合物(B)と反応しなかったビニルアルコール単位である。また、EVOH(A)に含まれることがある未ケン化の酢酸ビニル単位は、通常そのまま変性EVOH(C)に含有される。変性EVOH(C)は、これらの構成成分を含有するランダム共重合体であることが、NMRの測定や融点の測定結

果からわかった。さらに、本発明の目的を阻害しない範囲内で、その他の構成成分を含むこともできる。

本発明の変性EVOH(C)の好適なメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下)は0.1~30g/10分であり、より好適には0.3~25g/10分、更に好適には0.5~20g/10分である。但し、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。

上記の変性EVOH(C)を製造する方法は特に限定されない。本発明者らが推奨する方法は、エチレンービニルアルコール共重合体(A)と分子量500以下の一価エポキシ化合物(B)とを反応させることにより、変性EVOH(C)を得る方法である。

また、本発明が解決しようとする課題は、エチレンービニルアルコール共重合体(A)と分子量500以下の一価エポキシ化合物(B)とを反応させることを特徴とする変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法を提供することによっても達成される。

本発明に用いられるEVOH(A)としては、エチレンービニルエステル共重合体をケン化して得られるものが好ましい。EVOHの製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど)も使用できる。また、本発明の目的が阻害されない範囲であれば、他の共単量体、例えば、プロピレン、ブチレン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの $\alpha$ -オレフィン；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸又はそのエステル；ビニル



トリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸又はその塩；アルキルチオール類；N-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドン等を共重合することもできる。

5 EVOH (A) として、共重合成分としてビニルシラン化合物を共重合したEVOHを用いる場合、共重合量として0.0002～0.2モル%を含有することが好ましい。かかる範囲でビニルシラン化合物を共重合成分として有することにより、共押出成形を行う際の、基材樹脂と変性EVOH (C) との熔融粘性の整合性が改善され、均質な共押出多層フィルム成形物の製造が可能となる場合がある。特に、熔融粘度の高い基材樹脂を用いる場合、均質な共押出多層フィルム  
10 成形物を得ることが容易となる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

15 本発明に用いられるEVOH (A) のエチレン含有量は5～55モル%であることが好ましい。本発明の変性EVOH (C) が、良好な延伸性、柔軟性及び耐屈曲性を得る観点からは、EVOH (A) のエチレン含有量の下限はより好適には10モル%以上であり、さらに好適には20モル%以上であり、特に好適には25モル%以上であり、さらに好適には31モル%以上である。一方、本発明の変性EVOH (C) のガスバリア性の観点からは、EVOH (A) のエチレン含有量  
20 含有量の上限はより好適には50モル%以下であり、さらに好適には45モル%以下である。エチレン含有量が5モル%未満の場合は熔融成形性が悪化する虞があり、55モル%を超えるとガスバリア性が不足する虞がある。

なおここで、EVOH (A) がエチレン含有量の異なる2種類以上のEVOH  
25 の配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をエチレン含有量とする。

さらに、本発明に用いられるEVOH(A)のビニルエステル成分のケン化度は好ましくは90%以上である。ビニルエステル成分のケン化度は、より好ましくは95%以上であり、さらに好ましくは98%以上であり、最適には99%以上である。ケン化度が90%未満では、ガスバリア性、特に高湿度時のガスバリア性が低下する虞があるだけでなく、熱安定性が不十分となり、成形物にゲル・ブツが発生しやすくなる虞がある。

なおここで、EVOH(A)がケン化度の異なる2種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をケン化度とする。

なお、EVOH(A)のエチレン含有量及びケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

さらに、EVOH(A)として、本発明の目的を阻外しない範囲内で、ホウ素化合物をブレンドしたEVOHを用いることもできる。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物のうちでもオルトホウ酸（以下、単にホウ酸と表示する場合がある）が好ましい。

EVOH(A)として、ホウ素化合物をブレンドしたEVOHを用いる場合、ホウ素化合物の含有量は好ましくはホウ素元素換算で20~2000ppm、より好ましくは50~1000ppmである。この範囲内でホウ素化合物をブレンドすることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではそのような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

また、EVOH(A)として、リン酸化合物を配合したEVOH(A)を用いてもよい。これにより樹脂の品質（着色等）を安定させることができる場合があ

る。本発明に用いられるリン酸化合物としては特に限定されず、リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第一リン酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩のいずれの形で含まれていても良いが、第一リン酸塩が好ましい。そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。これらの中でもリン酸二水素ナトリウム及びリン酸二水素カリウムが好ましい。リン酸化合物を配合したEVOH(A)を用いる場合の、リン酸化合物の含有量は、好適にはリン酸根換算で200ppm以下であり、より好適には5~100ppmであり、最適には5~50ppmである。

ただし、後述のように周期律表第3~12族に属する金属のイオンを含む触媒(D)の存在下にEVOH(A)と一価エポキシ化合物(B)とを反応させる場合には、リン酸塩が触媒を失活させるのでできるだけ少ないことが好ましい。その場合のEVOH(A)のリン酸化合物の含有量は、好適にはリン酸根換算で200ppm以下であり、より好適には100ppm以下であり、最適には50ppm以下である。

また、後述する通り、本発明の変性EVOH(C)は、好適にはEVOH(A)と分子量500以下の一価エポキシ化合物(B)との反応を、押出機内で行わせることによって得られるが、その際に、EVOHは加熱条件下に晒される。この時に、EVOH(A)が過剰にアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩を含有していると、得られる変性EVOH(C)に着色が生じる虞がある。また、変性EVOH(C)の粘度低下等の問題が生じ、成形性が低下する虞がある。また、後述のように触媒(D)を使用する場合には、触媒(D)を失活させるため、それらの添加量はできるだけ少ないことが好ましい。

上記の問題を回避するためには、EVOH(A)が含有するアルカリ金属塩が金属元素換算値で50ppm以下であることが好ましい。より好ましい実施態様では、EVOH(A)が含有するアルカリ金属塩が金属元素換算値で30ppm以下であり、さらに好ましくは20ppm以下である。また、同様な観点から、

EVOH (A) が含有するアルカリ土類金属塩が金属元素換算値で 20 ppm 以下であることが好ましく、10 ppm 以下であることがより好ましく、5 ppm 以下であることがさらに好ましく、EVOH (A) にアルカリ土類金属塩が実質的に含まれていないことが最も好ましい。

- 5      また、本発明の目的を阻外しない範囲内であれば、EVOH (A) として、熱安定剤、酸化防止剤を配合したものをを用いることもできる。

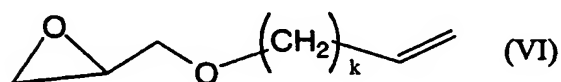
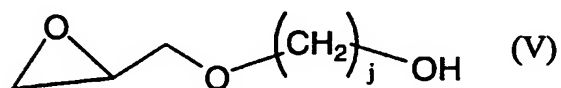
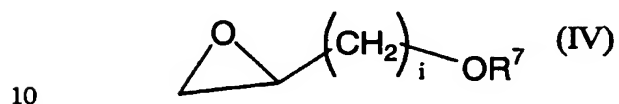
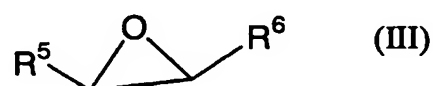
本発明に用いられる EVOH (A) の固有粘度は 0.06 L/g 以上であることが好ましい。EVOH (A) の固有粘度はより好ましくは 0.07 ~ 0.2 L/g の範囲内であり、さらに好ましくは 0.075 ~ 0.15 L/g であり、特  
10      に好ましくは 0.080 ~ 0.12 L/g である。EVOH (A) の固有粘度が 0.06 L/g 未満の場合、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性が低下する虞がある。また、EVOH (A) の固有粘度が 0.2 L/g を越える場合、変性 EVOH (C) からなる成形物においてゲル・ブツが発生しやすくなる虞がある。

本発明に用いられる EVOH (A) の好適なメルトフローレート (MFR) (1  
15      90℃、2160 g 荷重下) は 0.1 ~ 30 g/10 分であり、より好適には 0.3 ~ 25 g/10 分、更に好適には 0.5 ~ 20 g/10 分である。但し、融点が 190℃ 付近あるいは 190℃ を超えるものは 2160 g 荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFR の対数を縦軸にプロットし、190℃ に外挿した値で表す。MFR の異なる 2 種以上の EV  
20      OH を混合して用いることもできる。

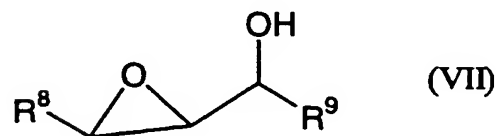
本発明に用いられる分子量 500 以下の一価エポキシ化合物 (B) は、一価のエポキシ化合物であることが必須である。すなわち、分子内にエポキシ基を一つだけ有するエポキシ化合物でなければならない。二価又はそれ以上の、多価のエ  
25      ポキシ化合物を用いた場合は、本発明の効果を奏することができない。ただし、一価エポキシ化合物の製造工程において、ごく微量に多価エポキシ化合物が含ま

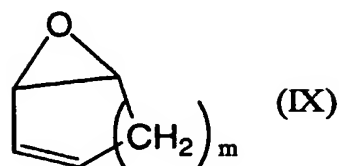
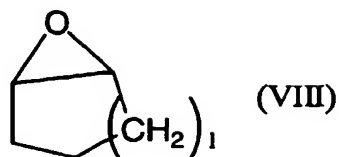
れることがある。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、ごく微量の多価エポキシ化合物が含まれる一価のエポキシ化合物を、本発明における分子量500以下の一価エポキシ化合物（B）として使用することも可能である。

本発明に用いられる分子量500以下の一価エポキシ化合物（B）は特に限定  
5 されない。具体的には、下記式（III）～（IX）で示される化合物が、好適に用いられる。



15





- 5 (式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基（アルキル基又はアルケニル基など）、炭素数3～10の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基など）、炭素数6～10の芳香族炭化水素基（フェニル基など）を表す。また、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 及び $m$ は、1～8の整数を表す。)
- 10 上記式 (III) で表される分子量500以下の一価エポキシ化合物 (B) としては、エポキシエタン（エチレンオキサイド）、エポキシプロパン、1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタン、3-メチル-1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、2, 3-エポキシペンタン、3-メチル-1, 2-エポキシペンタン、4-メチル-1, 2-エポキシペンタン、4-メチル-2, 3-
- 15 エポキシペンタン、3-エチル-1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、3-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、4-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、5-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、3-エチル-1, 2-エポキシヘキサン、3-プロピル-1, 2-エポキシヘキサン、4-エチル-1, 2-エポキシヘキサ
- 20 ン、5-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、4-メチル-2, 3-エポキシヘキサン、4-エチル-2, 3-エポキシヘキサン、2-メチル-3, 4-エポキシヘキサン、2, 5-ジメチル-3, 4-エポキシヘキサン、3-メチル-1,

- 2-エポキシヘプタン、4-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、5-メチル-  
1, 2-エポキシヘプタン、6-メチル-1, 2-エポキシヘプタン、3-エチ  
ル-1, 2-エポキシヘプタン、3-プロピル-1, 2-エポキシヘプタン、3  
-ブチル-1, 2-エポキシヘプタン、4-エチル-1, 2-エポキシヘプタン、  
5 4-プロピル-1, 2-エポキシヘプタン、5-エチル-1, 2-エポキシヘプ  
タン、4-メチル-2, 3-エポキシヘプタン、4-エチル-2, 3-エポキシ  
ヘプタン、4-プロピル-2, 3-エポキシヘプタン、2-メチル-3, 4-エ  
ポキシヘプタン、5-メチル-3, 4-エポキシヘプタン、5-エチル-3, 4  
-エポキシヘプタン、2, 5-ジメチル-3, 4-エポキシヘプタン、2-メチ  
10 ル-5-エチル-3, 4-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシヘプタン、2,  
3-エポキシヘプタン、3, 4-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、  
2, 3-エポキシオクタン、3, 4-エポキシオクタン、4, 5-エポキシオク  
タン、1, 2-エポキシノナン、2, 3-エポキシノナン、3, 4-エポキシノ  
ナン、4, 5-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、2, 3-エポキシデ  
15 カン、3, 4-エポキシデカン、4, 5-エポキシデカン、5, 6-エポキシデ  
カン、1, 2-エポキシウンデカン、2, 3-エポキシウンデカン、3, 4-エ  
ポキシウンデカン、4, 5-エポキシウンデカン、5, 6-エポキシウンデカン、  
1, 2-エポキシドデカン、2, 3-エポキシドデカン、3, 4-エポキシドデ  
カン、4, 5-エポキシドデカン、5, 6-エポキシドデカン、6, 7-エポキ  
20 シドデカン、エポキシエチルベンゼン、1-フェニル-1, 2-エポキシプロパ  
ン、3-フェニル-1, 2-エポキシプロパン、1-フェニル-1, 2-エポキシ  
シブタン、3-フェニル-1, 2-エポキシシブタン、4-フェニル-1, 2-エ  
ポキシシブタン、1-フェニル-1, 2-エポキシペンタン、3-フェニル-1,  
2-エポキシペンタン、4-フェニル-1, 2-エポキシペンタン、5-フェニ  
25 ル-1, 2-エポキシペンタン、1-フェニル-1, 2-エポキシヘキサン、3  
-フェニル-1, 2-エポキシヘキサン、4-フェニル-1, 2-エポキシヘキ

サン、5-フェニル-1, 2-エポキシヘキサン、6-フェニル-1, 2-エポキシヘキサン等が挙げられる。

- 上記式 (IV) で表される分子量 500 以下の一価エポキシ化合物 (B) としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、n-プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、tert-ブチルグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-3-ペンチルオキシプロパン、1, 2-エポキシ-3-ヘキシルオキシプロパン、1, 2-エポキシ-3-ヘプチルオキシプロパン、1, 2-エポキシ-3-オクチルオキシプロパン、1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、1, 2-エポキシ-3-ベンジルオキシプロパン、1, 2-エポキシ-4-メトキシブタン、1, 2-エポキシ-4-エトキシブタン、1, 2-エポキシ-4-プロポキシブタン、1, 2-エポキシ-4-ブトキシブタン、1, 2-エポキシ-4-ペンチルオキシブタン、1, 2-エポキシ-4-ヘキシルオキシブタン、1, 2-エポキシ-4-ヘプチルオキシブタン、1, 2-エポキシ-4-フェノキシブタン、1, 2-エポキシ-4-ベンジルオキシブタン、1, 2-エポキシ-5-メトキシペンタン、1, 2-エポキシ-5-エトキシペンタン、1, 2-エポキシ-5-プロポキシペンタン、1, 2-エポキシ-5-ブトキシペンタン、1, 2-エポキシ-5-ペンチルオキシペンタン、1, 2-エポキシ-5-ヘキシルオキシペンタン、1, 2-エポキシ-5-フェノキシペンタン、1, 2-エポキシ-6-メトキシヘキサン、1, 2-エポキシ-6-エトキシヘキサン、1, 2-エポキシ-6-プロポキシヘキサン、1, 2-エポキシ-6-ブトキシヘキサン、1, 2-エポキシ-6-ヘプチルオキシヘキサン、1, 2-エポキシ-7-メトキシヘプタン、1, 2-エポキシ-7-エトキシヘプタン、1, 2-エポキシ-7-プロポキシヘプタン、1, 2-エポキシ-7-ブチルオキシヘプタン、1, 2-エポキシ-8-メトキシヘプタン、1, 2-エポキシ-8-エトキシヘプタン、1, 2-エポキシ-8-ブトキシヘプタン、グリシド-



ル、3, 4-エポキシ-1-ブタノール、4, 5-エポキシ-1-ペンタノール、  
5, 6-エポキシ-1-ヘキサノール、6, 7-エポキシ-1-ヘプタノール、  
7, 8-エポキシ-1-オクタノール、8, 9-エポキシ-1-ノナノール、9,  
10-エポキシ-1-デカノール、10, 11-エポキシ-1-ウンデカノール  
5 等が挙げられる。

上記式(V)で表される分子量500以下の一価エポキシ化合物(B)としては、  
エチレングリコールモノグリシジルエーテル、プロパンジオールモノグリシジル  
エーテル、ブタンジオールモノグリシジルエーテル、ヘプタンジオールモノグリ  
シジルエーテル、ヘキサジオールモノグリシジルエーテル、ヘプタンジオール  
10 モノグリシジルエーテル、オクタンジオールモノグリシジルエーテル等が挙げら  
れる。

上記式(VI)で表される分子量500以下の一価エポキシ化合物(B)として  
は、3-(2, 3-エポキシ)プロポキシ-1-プロペン、4-(2, 3-エポ  
キシ)プロポキシ-1-ブテン、5-(2, 3-エポキシ)プロポキシ-1-ベ  
15 ンテン、6-(2, 3-エポキシ)プロポキシ-1-ヘキセン、7-(2, 3-  
エポキシ)プロポキシ-1-ヘプテン、8-(2, 3-エポキシ)プロポキシ-  
1-オクテン等が挙げられる。

上記式(VII)で表される分子量500以下の一価エポキシ化合物(B)として  
は、3, 4-エポキシ-2-ブタノール、2, 3-エポキシ-1-ブタノール、  
20 3, 4-エポキシ-2-ペンタノール、2, 3-エポキシ-1-ペンタノール、  
1, 2-エポキシ-3-ペンタノール、2, 3-エポキシ-4-メチル-1-ペ  
ンタノール、2, 3-エポキシ-4, 4-ジメチル-1-ペンタノール、2, 3  
-エポキシ-1-ヘキサノール、3, 4-エポキシ-2-ヘキサノール、4, 5  
-エポキシ-3-ヘキサノール、1, 2-エポキシ-3-ヘキサノール、2, 3  
25 -エポキシ-4-メチル-1-ヘキサノール、2, 3-エポキシ-4-エチル-  
1-ヘキサノール、2, 3-エポキシ-4, 4-ジメチル-1-ヘキサノール、

2, 3-エポキシ-4, 4-ジエチル-1-ヘキサノール、2, 3-エポキシ-4-メチル-4-エチル-1-ヘキサノール、3, 4-エポキシ-5-メチル-2-ヘキサノール、3, 4-エポキシ-5, 5-ジメチル-2-ヘキサノール、3, 4-エポキシ-2-ヘプタノール、2, 3-エポキシ-1-ヘプタノール、  
 5 4, 5-エポキシ-3-ヘプタノール、2, 3-エポキシ-4-ヘプタノール、1, 2-エポキシ-3-ヘプタノール、2, 3-エポキシ-1-オクタノール、3, 4-エポキシ-2-オクタノール、4, 5-エポキシ-3-オクタノール、5, 6-エポキシ-4-オクタノール、2, 3-エポキシ-4-オクタノール、1, 2-エポキシ-3-オクタノール、2, 3-エポキシ-1-ノナノール、3,  
 10 4-エポキシ-2-ノナノール、4, 5-エポキシ-3-ノナノール、5, 6-エポキシ-4-ノナノール、3, 4-エポキシ-5-ノナノール、2, 3-エポキシ-4-ノナノール、1, 2-エポキシ-3-ノナノール、2, 3-エポキシ-1-デカノール、3, 4-エポキシ-2-デカノール、4, 5-エポキシ-3-デカノール、5, 6-エポキシ-4-デカノール、6, 7-エポキシ-5-デ  
 15 カノール、3, 4-エポキシ-5-デカノール、2, 3-エポキシ-4-デカノール、1, 2-エポキシ-3-デカノール等が挙げられる。

上記式 (VIII) で表される分子量 500 以下の一価エポキシ化合物 (B) としては、1, 2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロヘプタン、1, 2-エポキシシクロオクタン、1, 2-エポキシシクロノナン、1, 2-エポキシシクロデカン、1, 2-エポキシシクロウン  
 20 デカン、1, 2-エポキシシクロドデカン等が挙げられる。

上記式 (IX) で表される分子量 500 以下の一価エポキシ化合物 (B) としては、3, 4-エポキシシクロペンテン、3, 4-エポキシシクロヘキセン、3, 4-エポキシシクロヘプテン、3, 4-エポキシシクロオクテン、3, 4-エポキシシクロノネン、1, 2-エポキシシクロデセン、1, 2-エポキシシクロウン  
 25 デセン、1, 2-エポキシシクロドデセン等が挙げられる。

本発明に用いられる分子量500以下の一価エポキシ化合物（B）としては、炭素数が2～8のエポキシ化合物が特に好ましい。化合物の取り扱いの容易さ、及びEVOH（A）との反応性の観点からは、一価エポキシ化合物（B）の炭素数は好適には2～6であり、より好適には2～4である。また、一価エポキシ化合物（B）が、上記式(III)又は(IV)で表される化合物であることが好ましい。EVOH（A）との反応性、及び得られる変性EVOH（C）のガスバリア性の観点からは、1，2-エポキシブタン、2，3-エポキシブタン、エポキシプロパン、エポキシエタン及びグリシドールが特に好ましく、中でもエポキシプロパン及びグリシドールが好ましい。食品包装用途、飲料包装用途、医薬品包装用途などの、衛生性を要求される用途では、エポキシ化合物（B）として1，2-エポキシブタン、2，3-エポキシブタン、エポキシプロパン及びエポキシエタンを用いることが好ましく、特にエポキシプロパンを用いることが好ましい。

上記EVOH（A）と上記一価エポキシ化合物（B）とを反応させることにより変性EVOH（C）が得られる。このときの、EVOH（A）及び一価エポキシ化合物（B）の好適な混合比は、（A）100重量部に対して（B）1～50重量部であり、さらに好適には（A）100重量部に対して（B）2～40重量部であり、特に好適には（A）100重量部に対して（B）5～35重量部である。

EVOH（A）と分子量500以下の一価エポキシ化合物（B）とを反応させることにより、変性EVOH（C）を製造する方法は特に限定されないが、EVOH（A）と一価エポキシ化合物（B）とを溶液で反応させる製造法、及びEVOH（A）と一価エポキシ化合物（B）とを押出機内で反応させる製造法などが好適な方法として挙げられる。

溶液反応による製造法では、EVOH（A）の溶液に酸触媒あるいはアルカリ触媒存在下で一価エポキシ化合物（B）を反応させることによって変性EVOH（C）が得られる。また、EVOH（A）及び一価エポキシ化合物（B）を反応

溶媒に溶解させ、加熱処理を行うことによっても変性EVOH (C) を製造することができる。反応溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン等のEVOH (A) の良溶媒である極性非プロトン性溶媒が好ましい。

- 5 反応触媒としては、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸及び3フッ化ホウ素等の酸触媒や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ナトリウムメトキサイド等のアルカリ触媒が挙げられる。これらの内、酸触媒を用いることが好ましい。触媒量としては、EVOH (A) 100重量部に対し、0.0001～10重量部程度が適当である。
- 10 反応温度としては室温から150℃の範囲が適当である。

- EVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) とを押出機内で反応させる製造法では、使用する押出機としては特に制限はないが、一軸押出機、二軸押出機又は二軸以上の多軸押出機を使用し、180℃～300℃程度の温度でEVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) とを反応させることが好ましい。後述のように、押
- 15 出機内で反応させる際に触媒 (D) を存在させる場合には、低めの熔融温度とすることが好ましいが、触媒 (D) を使用しない場合の好適な温度は200℃～300℃程度である。

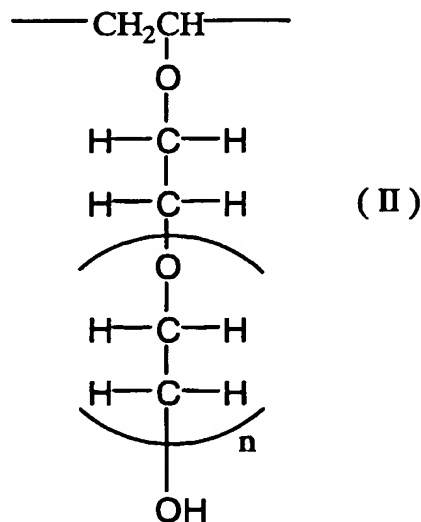
- 二軸押出機又は二軸以上の多軸押出機を用いた場合、スクリュウ構成の変更により、反応部の圧力を高めることが容易であり、EVOH (A) と一価エポキシ
- 20 化合物 (B) との反応を効率的に行えるようになる。一軸押出機では2台以上の押出機を連結し、その間の樹脂流路にバルブを配置することにより、反応部の圧力を高めることが可能である。また同様に二軸押出機又は二軸以上の多軸押出機を2台以上連結して製造してもよい。

- 押出機内で反応させる製造法と、溶液反応による製造法を比較した場合、溶液
- 25 反応の場合は、EVOH (A) を溶解させる溶媒が必要であり、反応終了後に該溶媒を反応系から回収・除去する必要がある、工程が煩雑なものとなる。また、

EVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) との反応性を高めるためには、反応系を加熱及び／又は加圧条件下に維持することが好ましいが、溶液反応の場合と比較して、押出機内での反応ではかかる反応系の加熱及び／又は加圧条件の維持が容易であり、その観点からも押出機内での反応のメリットは大きい。

- 5 さらに、溶液反応によってEVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) との反応を行った場合、反応の制御が必ずしも容易ではなく、過剰に反応が進行してしまう虞がある。すなわち、EVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) との反応の結果、上述の構造単位 (I) を有する変性EVOH (C) が得られるが、前記構造単位 (I) に含まれる水酸基に、さらに一価エポキシ化合物 (B) が反応することにより、本発明で特定する構造単位とは異なるものが得られる虞があった。
- 10

具体的には、一価エポキシ化合物 (B) がエチレンオキサイドである場合、上述した過剰な反応の進行により、下記に示す構造単位 (II) を含有するEVOHが生じることになる。



15

(式中、nは1以上の自然数を表す。)

本発明者らが検討を行った結果、本発明で特定する構造単位 (I) とは異なる、上記に示した構造単位 (II) を含有する割合が多くなることにより、得られる変

- 性EVOH (C) のガスバリア性が低下することが明らかになった。さらに、押出機内でEVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) との反応を行った場合は、このような副反応の発生を効果的に抑制可能であることを見出した。かかる観点からも、押出機内でEVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) との反応を行う
- 5    ことにより、変性EVOH (C) を製造する方法が好ましい。

- また、本発明で用いられる分子量500以下の一価エポキシ化合物 (B) は、必ずしも沸点の高いものばかりではないため、溶液反応による製造法では、反応系を加熱した場合、系外に一価エポキシ化合物 (B) が揮散する虞がある。しかしながら、押出機内でEVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) とを反応させる
- 10    ことにより、一価エポキシ化合物 (B) の系外への揮散を抑制することが可能である。特に、押出機内に一価エポキシ化合物 (B) を添加する際に、加圧下で圧入することにより、EVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) との反応性を高め、かつ一価エポキシ化合物 (B) の系外への揮散を顕著に抑制することが可能である。

- 15    押出機内での反応の際の、EVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) の混合方法は特に限定されず、押出機にフィードする前のEVOH (A) に一価エポキシ化合物 (B) をスプレー等を行う方法や、押出機にEVOH (A) をフィードし、押出機内で一価エポキシ化合物 (B) と接触させる方法などが好適なものとして例示される。この中でも、一価エポキシ化合物 (B) の系外への揮散を抑制
- 20    できる観点から、押出機にEVOH (A) をフィードした後、押出機内で一価エポキシ化合物 (B) と接触させる方法が好ましい。また、押出機内への一価エポキシ化合物 (B) の添加位置も任意であるが、EVOH (A) とエポキシ化合物 (B) との反応性の観点からは、熔融したEVOH (A) に対して一価エポキシ化合物 (B) を添加することが好ましい。

- 25    本発明者が推奨する、EVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) との、押出機内での反応による製造法は、(1) EVOH (A) の熔融工程、(2) 一価エポ

キシ化合物（Ｂ）の添加工程及び（３）ベント等による、未反応の一価エポキシ化合物（Ｂ）の除去工程、からなる。反応を円滑に行う観点からは、系内から水分及び酸素を除去することが好適である。このため、押出機内へ一価エポキシ化合物（Ｂ）を添加するより前に、ベント等を用いて水分及び酸素を除去してもよい。

また、前述の通り、一価エポキシ化合物（Ｂ）の添加工程においては、一価エポキシ化合物（Ｂ）を加圧下で圧入することが好ましい。この際に、この圧力が不十分な場合、反応率が下がり、吐出量の変動する等の問題が発生する。必要な圧力は一価エポキシ化合物（Ｂ）の沸点や押出温度によって大きく異なるが、通常 0.5 ～ 3.0 MPa の範囲が好ましく、1 ～ 2.0 MPa の範囲がより好ましい。

本発明の製造方法では、EVOH（Ａ）と一価エポキシ化合物（Ｂ）とを、周期律表第 3 ～ 12 族に属する金属のイオンを含む触媒（Ｄ）の存在下に押出機中で熔融混練することが好適である。周期律表第 3 ～ 12 族に属する金属のイオンを含む触媒（Ｄ）を存在させることによって、より低い温度で熔融混練しても効率良く EVOH（Ａ）と一価エポキシ化合物（Ｂ）とを反応させることができる。すなわち、比較的低温での熔融混練によっても、変性量の大きい変性 EVOH（Ｃ）を容易に得ることができる。EVOH は高温での熔融安定性が必ずしも良好な樹脂ではないことから、このように低温で熔融混練できることは、樹脂の劣化を防止できる点から好ましい。触媒（Ｄ）を使用せずに EVOH（Ａ）と一価エポキシ化合物（Ｂ）とを反応させた場合には、得られる変性 EVOH（Ｃ）の MFR が原料の EVOH（Ａ）の MFR よりも低下する傾向があるが、触媒（Ｄ）を使用した場合には、MFR はほとんど変化しない。

本発明で使用される触媒（Ｄ）は、周期律表第 3 ～ 12 族に属する金属のイオンを含むものである。触媒（Ｄ）に使用される金属イオンとして最も重要なことは適度のルイス酸性を有することであり、この点から周期律表第 3 ～ 12 族に属

- する金属のイオンが使用される。これらの中でも、周期律表第3族又は第12族に属する金属のイオンが適度なルイス酸性を有して好適であり、亜鉛、イットリウム及びガドリニウムのイオンがより好適なものとして挙げられる。中でも、亜鉛のイオンを含む触媒(D)が、触媒活性が極めて高く、かつ得られる変性EVOH(C)の熱安定性が優れていて、最適である。

- 周期律表第3～12族に属する金属のイオンの添加量はEVOH(A)の重量に対する金属イオンのモル数で0.1～20  $\mu\text{mol/g}$  であることが好適である。多すぎる場合には、溶融混練中にEVOHがゲル化する虞があり、より好適には10  $\mu\text{mol/g}$  以下である。一方、少なすぎる場合には、触媒(D)の添加効果が十分に奏されない虞があり、より好適には0.5  $\mu\text{mol/g}$  以上である。なお、周期律表第3～12族に属する金属のイオンの好適な添加量は、使用する金属の種類や後述のアニオンの種類によっても変動するので、それらの点も考慮した上で、適宜調整されるべきものである。

- 周期律表第3～12族に属する金属のイオンを含む触媒(D)のアニオン種は特に限定されるものではないが、その共役酸が硫酸と同等以上の強酸である1価のアニオンを含むことが好ましい。共役酸が強酸であるアニオンは、通常求核性が低いので一価エポキシ化合物(B)と反応しにくく、求核反応によってアニオン種が消費されて、触媒活性が失われることを防止できるからである。また、そのようなアニオンを対イオンに有することで、触媒(D)のルイス酸性が向上して触媒活性が向上するからである。

- 共役酸が硫酸と同等以上の強酸である1価のアニオンとしては、メタンスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン；塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等のハロゲンイオン；過塩素酸イオン；テトラフルオロボレートイオン( $\text{BF}_4^-$ )、ヘキサフルオロホスフェートイオン( $\text{PF}_6^-$ )、ヘキサフルオロアルシネートイオン( $\text{AsF}_6^-$ )、ヘキサフルオロア

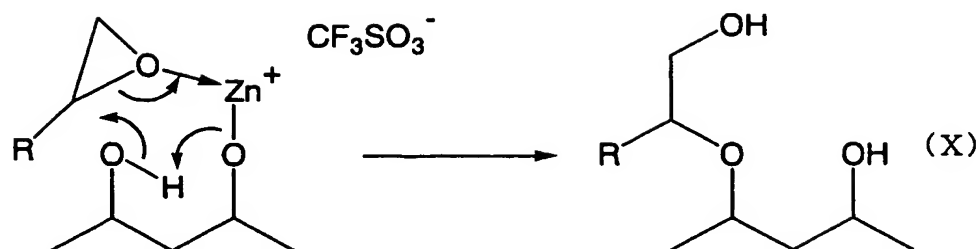


- ンチモネートイオン等の4個以上のフッ素原子を持つアニオン；テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン等のテトラフェニルボレート誘導体イオン；テトラキス（3，5－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボレート、ビス（ウンデカハイドライドー7，8－ジカルバウンデカボレート）コバルト（Ⅲ）イオン、ビス（ウンデカハイドライドー7，8－ジカルバウンデカボレート）鉄（Ⅲ）イオン等のカルボラン誘導体イオンなどが例示される。

- 上記例示したアニオン種のうち、ヘキサフルオロホスフェートやテトラフルオロボレート等のアニオン種を含む触媒（D）を使用した場合には、アニオン種そのものは熱的に安定で求核性も非常に低いものの、当該アニオン種がEVOH中の水酸基と反応してフッ化水素が発生し、樹脂の熱安定性に悪影響を与える虞がある。また、コバルトのカルボラン誘導体イオン等はEVOHと反応することがなく、アニオン種自体も熱的に安定ではあるが、非常に高価である。

- EVOHと反応することがなく、アニオン種自体も熱的に安定であり、かつ価格も適切なものであることから、触媒（D）のアニオン種としてはスルホン酸イオンが好ましい。好適なスルホン酸イオンとしては、メタンスルホン酸イオン及びトリフルオロメタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオンが例示され、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが最適である。

- 触媒（D）のカチオン種として亜鉛イオンを、アニオン種としてトリフルオロメタンスルホン酸イオンをそれぞれ使用した場合の、EVOH（A）と一価エポキシ化合物（B）との反応の推定メカニズムを下記式（X）に示す。



すなわち、EVOHの水酸基と金属アルコキシドの形で結合した亜鉛イオンに一価エポキシ化合物（B）のエポキシ基の酸素原子が配位し、6員環遷移状態を経て、エポキシ基が開環すると推定している。ここで、遷移状態における亜鉛イオンの対イオンであるトリフルオロメタンスルホン酸イオンの共役酸が強酸であることによって、亜鉛イオンのルイス酸性が大きくなり、触媒活性が向上する。一方、対イオンとして存在するトリフルオロメタンスルホン酸イオン自体は、EVOHの水酸基あるいは一価エポキシ化合物（B）のエポキシ基と反応することがなく、それ自体熱的に安定であるから、副反応を生じることなく円滑に開環反応が進行する。

上述のように、本発明で使用される触媒（D）はその共役酸が硫酸と同等以上の強酸である1価のアニオンを含むものであることが好適であるが、触媒（D）中の全てのアニオン種が同一のアニオン種である必要はない。むしろ、その共役酸が弱酸であるアニオンを同時に含有するものであることが好ましい。前記式(X)で示されたような反応メカニズムであれば、EVOHが触媒（D）と反応して金属アルコキシドを形成する際にアニオンの一つが共役酸として系内に遊離する。これが強酸であった場合には、一価エポキシ化合物（B）と反応する虞があるとともに、EVOHの熔融安定性にも悪影響を及ぼす虞がある。

共役酸が弱酸であるアニオンの例としては、アルキルアニオン、アリールアニオン、アルコキシド、アリールオキシアニオン、カルボキシレート並びにアセチルアセトナート及びその誘導体が例示される。中でもアルコキシド、カルボキシ

レート並びにアセチルアセトナート及びその誘導体が好適に使用される。

触媒（D）中の金属イオンのモル数に対する、共役酸が硫酸と同等以上の強酸であるアニオンのモル数は、0.2～1.5倍であることが好ましい。上記モル比が0.2倍未満である場合には触媒活性が不十分となる虞があり、より好適には0.3倍以上であり、さらに好適には0.4倍以上である。一方、上記モル比が1.5倍を超えるとEVOHがゲル化する虞があり、より好適には1.2倍以下である。前記モル比は最適には1倍である。なお、原料のEVOH（A）が酢酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩を含む場合には、それと中和されて消費される分だけ、共役酸が硫酸と同等以上の強酸であるアニオンのモル数を増やしておくことができる。

触媒（D）の調製方法は特に限定されるものではないが、好適な方法として、周期律表第3～12族に属する金属の化合物を溶媒に溶解又は分散させ、得られた溶液又は懸濁液に、共役酸が硫酸と同等以上の強酸（スルホン酸等）を添加する方法が挙げられる。原料として用いる周期律表第3～12族に属する金属の化合物としては、アルキル金属、アリール金属、金属アルコキシド、金属アリールオキシド、金属カルボキシレート、金属アセチルアセトナート等が挙げられる。ここで、周期律表第3～12族に属する金属の化合物の溶液又は懸濁液に、強酸を加える際には、少量ずつ添加することが好ましい。こうして得られた触媒（D）を含有する溶液は押出機に直接導入することができる。

周期律表第3～12族に属する金属の化合物を溶解又は分散させる溶媒としては有機溶媒、特にエーテル系溶媒が好ましい。押出機内の温度でも反応しにくく、金属化合物の溶解性も良好だからである。エーテル系溶媒の例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等が例示される。使用される溶媒としては、金属化合物の溶解性に優れ、沸点が比較的低くて押出機のベントでほぼ完

全に除去可能なものが好ましい。その点においてジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン及びテトラヒドロフランが特に好ましい。

また、上述の触媒（D）の調整方法において、添加する強酸の代わりに強酸のエステル（スルホン酸エステル等）を用いても良い。強酸のエステルは、通常強酸そのものより反応性が低いために、常温では金属化合物と反応しないことがあるが、200℃前後に保った高温の押出機内に投入することにより、押出機内において活性を有する触媒（D）を生成することができる。

触媒（D）の調製方法としては、以下に説明する別法も採用可能である。まず、水溶性の周期律表第3～12族に属する金属の化合物と、共役酸が硫酸と同等以上の強酸（スルホン酸等）とを、水溶液中で混合して触媒水溶液を調製する。なおこのとき、当該水溶液が適量のアルコールを含んでいても構わない。得られた触媒水溶液をEVOH（A）と接触させた後、乾燥することによって触媒（D）が配合されたEVOH（A）を得ることができる。具体的には、EVOH（A）ペレット、特に多孔質の含水ペレットを前記触媒水溶液に浸漬する方法が好適なものとして挙げられる。この場合には、このようにして得られた乾燥ペレットを押出機に導入することができる。

触媒（D）を使用する場合には、押出機内の温度は180～250℃とすることが好ましい。この場合、EVOH（A）と一価エポキシ化合物（B）を反応させる際に触媒（D）が存在するために、比較的低温で熔融混練しても、効率良くEVOH（A）と一価エポキシ化合物（B）の反応を進行させることができる。温度が250℃を超える場合にはEVOHが劣化する虞があり、より好適には240℃以下である。一方、温度が180℃未満の場合にはEVOH（A）と一価エポキシ化合物（B）の反応が十分に進行しない虞があり、より好適には190℃以上である。

EVOH（A）と一価エポキシ化合物（B）を反応させる際に触媒（D）を存在させる方法は特に限定されない。好適な方法として、触媒（D）の溶液を調製

し、その溶液を押出機内に添加する方法が挙げられる。触媒（D）の溶液の調製方法は前述したとおりである。この方法によれば、後述の別法に比べて生産性が高く、触媒（D）を安定的に供給できるために製品の品質を安定化することもできる。触媒（D）の溶液を押出機に導入する位置は特に限定されないが、EVOH（A）が完全に溶解している場所で添加することが、均一に配合できて好ましい。特に、一価エポキシ化合物（B）を添加する場所と同じ場所又はその近傍で添加することが好ましい。触媒（D）と一価エポキシ化合物（B）をほぼ同時に配合することにより、ルイス酸である触媒（D）の影響によるEVOH（A）の劣化を最小限に抑制することができるとともに、十分な反応時間を確保できるからである。したがって、触媒（D）の溶液と一価エポキシ化合物（B）とを混合した液を予め作成しておいて、それを一箇所から押出機中に添加することが最適である。

溶解混練時に触媒（D）を存在させる別の方法として、EVOH（A）の含水ペレットを触媒（D）の溶液に浸漬した後、乾燥させる方法が挙げられる。この方法については、触媒（D）の調製方法の別法として前述したとおりである。この場合には、得られた乾燥ペレットがホッパーから押出機内に導入されることになる。但し、高価な触媒が廃液として処理されることになりコストアップに繋がりがやすい点が問題である。また更に別の方法としては、乾燥後のペレットに、液体状態の触媒を含浸させるか、固体状態の触媒を混合するかした後、必要に応じて乾燥させる方法が挙げられる。この方法においては、工程数が増えることからコストアップに繋がりがやすい点が問題であるとともに、触媒を均一に配合することも必ずしも容易ではない。また、上記いずれの別法においても、一価エポキシ化合物（B）が存在せず、ルイス酸である触媒（D）のみが存在する状態で溶解混練される際に、EVOH（A）が劣化する虞がある。

25

上述のように、EVOH（A）と一価エポキシ化合物（B）とを、触媒（D）

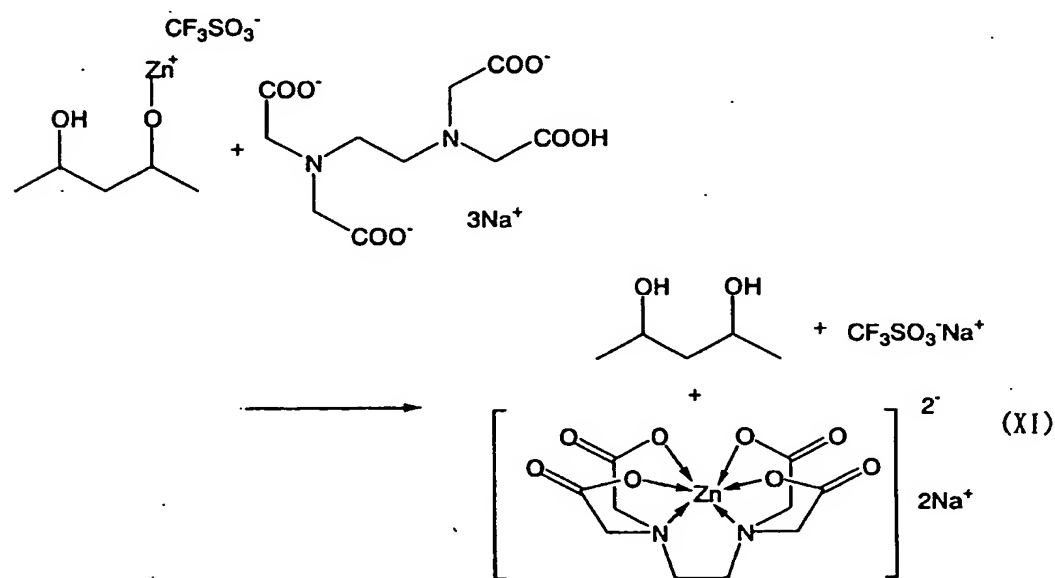
の存在下に押出機中で熔融混練することが好適であるが、その後で触媒失活剤（E）を添加して更に熔融混練することがより好ましい。触媒（D）を失活させなかった場合には、得られる変性EVOH（C）の熱安定性が悪くなる虞があり、用途によっては使用に問題をきたす可能性がある。

- 5      使用される触媒失活剤（E）は、触媒（D）のルイス酸としての働きを低下させるものであればよく、その種類は特に限定されない。好適にはアルカリ金属塩が使用される。その共役酸が硫酸と同等以上の強酸である1価のアニオンを含む触媒（D）を失活させるには、当該アニオンの共役酸よりも弱い酸のアニオンのアルカリ金属塩を使用することが必要である。こうすることによって、触媒（D）
- 10    を構成する周期律表第3～12族に属する金属のイオンの対イオンが弱い酸のアニオンに交換され、結果として触媒（D）のルイス酸性が低下するからである。触媒失活剤（E）に使用されるアルカリ金属塩のカチオン種は特に限定されず、ナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩が好適なものとして例示される。またアニオン種も特に限定されず、カルボン酸塩、リン酸塩及びホスホン酸塩が好適
- 15    なものとして例示される。

- 触媒失活剤（E）として、例えば酢酸ナトリウムやリン酸一水素二カリウムのような塩を使用しても熱安定性はかなり改善されるが、用途によっては未だ不十分である場合がある。この原因は、周期律表第3～12族に属する金属のイオンにルイス酸としての働きがある程度残存しているため、変性EVOH（C）の分
- 20    解及びゲル化に対して触媒として働くためであると考えられる。この点をさらに改善する方法として、周期律表第3～12族に属する金属のイオンに強く配位するキレート化剤を添加することが好ましい。このようなキレート化剤は当該金属のイオンに強く配位できる結果、そのルイス酸性をほぼ完全に失わせることができ、熱安定性に優れた変性EVOH（C）を与えることができる。また、当該キ
- 25    レート化剤がアルカリ金属塩であることによって、前述のように触媒（D）に含まれるアニオンの共役酸である強酸を中和することもできる。

触媒失活剤(E)として使用されるキレート化剤として、好適なものとしては、オキシカルボン酸塩、アミノカルボン酸塩、アミノホスホン酸塩などが挙げられる。具体的には、オキシカルボン酸塩としては、クエン酸二ナトリウム、酒石酸二ナトリウム、リンゴ酸二ナトリウム等が例示される。アミノカルボン酸塩としては、ニトリロ三酢酸三ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸三ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸三カリウム、ジエチレントリアミン五酢酸三ナトリウム、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸三ナトリウム、エチレンジアミン二酢酸一ナトリウム、N-(ヒドロキシエチル)イミノ二酢酸一ナトリウム等が例示される。アミノホスホン酸塩としては、ニトリロトリスメチレンホスホン酸六ナトリウム、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)八ナトリウム等が例示される。中でもポリアミノポリカルボン酸が好適であり、性能やコストの面からエチレンジアミン四酢酸のアルカリ金属塩が最適である。エチレンジアミン四酢酸三ナトリウムを使用した場合の推定反応メカニズムを下記式(XI)に示す。

15



触媒失活剤（E）の添加量は特に限定されず、触媒（D）に含まれる金属イオンの種類や、キレート剤の配位座の数等により適宜調整されるが、触媒（D）に含まれる金属イオンのモル数に対する触媒失活剤（E）のモル数の比（E/D）が0.2～10となるようにすることが好適である。比（E/D）が0.2未満  
5 の場合には、触媒（D）が十分に失活されない虞があり、より好適には0.5以上、さらに好適には1以上である。一方、比（E/D）が10を超える場合には、得られる変性EVOH（C）が着色する虞があると同時に、製造コストが上昇する虞があり、より好適には5以下であり、さらに好適には3以下である。

触媒失活剤（E）を押出機へ導入する方法は特に限定されないが、均一に分散  
10 させるためには、熔融状態の変性EVOH（C）に対して、触媒失活剤（E）の溶液として導入することが好ましい。触媒失活剤（E）の溶解性や、周辺環境への影響などを考慮すれば、水溶液として添加することが好ましい。

触媒失活剤（E）の押出機への添加位置は、EVOH（A）と一価エポキシ化合物（B）とを、触媒（D）の存在下に熔融混練した後であればよい。しかしな  
15 がら、エチレンービニルアルコール共重合体（A）と一価エポキシ化合物（B）とを、触媒（D）の存在下に熔融混練し、未反応の一価エポキシ化合物（B）を除去した後に触媒失活剤（E）を添加することが好ましい。前述のように、触媒失活剤（E）を水溶液として添加する場合には、未反応の一価エポキシ化合物（B）を除去する前に触媒失活剤（E）を添加したのでは、ベント等で除去して回収使  
20 用する一価エポキシ化合物（B）の中に水が混入することになり、分離操作に手間がかかるからである。なお、触媒失活剤（E）の水溶液を添加した後で、ベント等によって水分を除去することも好ましい。

本発明の製造方法において、触媒失活剤（E）を使用する場合の好適な製造プロセスとしては、

- 25   （1）EVOH（A）の熔融工程；  
      （2）一価エポキシ化合物（B）と触媒（D）の混合物の添加工程；



(3) 未反応の一価エポキシ化合物 (B) の除去工程 ;

(4) 触媒失活剤 (E) 水溶液の添加工程 ;

(5) 水分の減圧除去工程 ;

の各工程からなるものが例示される。

5

本発明の変性EVOH (C) は、周期律表第3～12族に属する金属のイオンを0.1～20  $\mu\text{mol/g}$  含有することが好ましい。かかる金属のイオンは、前述の製造方法において触媒 (D) を使用した際の触媒残渣として含有され得るものであり、その好適な金属のイオンの種類については、前述の触媒 (D) の説明のところで述べたとおりである。より好適には0.5  $\mu\text{mol/g}$  以上である。また、より好適には10  $\mu\text{mol/g}$  以下である。

また、本発明の変性EVOH (C) は、スルホン酸イオンを含有することが好適である。かかるスルホン酸イオンは、前述の製造方法において触媒 (D) を使用した際の触媒残渣として含有され得るものであり、その好適なスルホン酸イオンの種類については、前述の触媒 (D) の説明のところで述べたとおりである。スルホン酸イオンの含有量は0.1～20  $\mu\text{mol/g}$  であることが好適である。より好適には0.5  $\mu\text{mol/g}$  以上である。また、より好適には10  $\mu\text{mol/g}$  以下である。

さらに、変性EVOH (C) 中のアルカリ金属イオンの含有量がスルホン酸イオンの含有量の1～50倍 (モル比) であることが好適である。アルカリ金属イオンは、前述の製造方法において触媒失活剤 (E) を使用した際の残渣として含有され得るとともに、原料のEVOH (A) に由来して含有され得るものである。当該アルカリ金属イオンの含有量がスルホン酸イオンの含有量の1倍未満である場合には、製造工程において、触媒 (D) の失活が十分に行われておらず、変性EVOH (C) の熱安定性に問題を生じる場合があり、より好適には2倍以上である。一方、アルカリ金属イオンの含有量がスルホン酸イオンの含有量の50倍

を超える場合には、変性EVOH（C）が着色する虞があり、好適には30倍以下である。

本発明の変性EVOH（C）には、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、カルボン酸及びリン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を、EVOH（A）とエポキシ化合物（B）との反応によって変性EVOH（C）が得られた後に添加することもできる。一般に、接着性の改善や着色の抑制など、EVOHの各種物性を改善するために、EVOHには必要に応じてアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、カルボン酸及びリン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種が添加されることが多い。しかしながら、上記に示した各種化合物の添加は、前述の通り、押出機によるEVOH（A）とエポキシ化合物（B）との反応の際に、着色や粘度低下等の原因となる虞がある。このため、EVOH（A）とエポキシ化合物（B）との反応後に、残存するエポキシ化合物（B）をベントで除去した後、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、カルボン酸及びリン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を、得られた変性EVOH（C）に添加することが好ましい。この添加方法を採用することにより、着色や粘度低下等の問題を生じることなく、本発明の変性EVOH（C）が得られる。

本発明の変性EVOH（C）には、必要に応じて各種の添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、あるいは他の高分子化合物を挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次のようなものが挙げられる。

酸化防止剤：2，5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2，6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4，4'-チオビス-（6-*t*-ブチルフェノール）、2，2'-メチレン-ビス-（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、オクタデシル-3-（3'，5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、4，4'-チオビス-（6-*t*-ブチルフェノール）等。

紫外線吸収剤：エチレン－2－シアノ－3，3’－ジフェニルアクリレート、  
2－（2’－ヒドロキシ－5’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2－（2’  
－ヒドロキシ－5’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2－（2’－ヒド  
ロキシ－5’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2－（2’－ヒドロキシ  
5 ー3’－*t*－ブチル－5’－メチルフェニル）5－クロロベンゾトリアゾール、  
2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、2，2’－ジヒドロキシ－4－  
メトキシベンゾフェノン等。

可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワック  
ス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

10 帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテ  
ート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、ア  
ゾ系顔料、ベンガラ等。

15 充填剤：グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウム  
等。

また、他の多くの高分子化合物を本発明の作用効果が阻害されない程度にブレ  
ンドすることもできる。

また、本発明の変性EVOH（C）には、熔融安定性等を改善するために、本  
20 発明の作用効果が阻害されない程度に、ハイドロタルサイト化合物、ヒンダード  
フェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩（た  
とえば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等）の一種又は二  
種以上を変性EVOH（C）に対し本発明の作用効果が阻害されない程度（0.  
01～1重量％）添加することもできる。

25

本発明の変性EVOH（C）は、20℃、65％RHにおける酸素透過速度が

100 cc · 20 μm/m<sup>2</sup> · day · atm以下であることが好ましい。酸素透過速度の上限は、50 cc · 20 μm/m<sup>2</sup> · day · atm以下であることがより好ましく、20 cc · 20 μm/m<sup>2</sup> · day · atm以下であることがさらに好ましく、10 cc · 20 μm/m<sup>2</sup> · day · atm以下であることが特に好ましい。このような低い酸素透過速度を有する樹脂であることから、本発明の変性EVOH (C) はバリア材として好適に使用され、食品包装用の容器として特に好適に使用される。

また、本発明の変性EVOH (C) は、20℃、65%RHにおける炭酸ガス透過速度が500 cc · 20 μm/m<sup>2</sup> · day · atm以下であることが好ましい。炭酸ガス透過速度の上限は、200 cc · 20 μm/m<sup>2</sup> · day · atm以下であることがより好ましく、100 cc · 20 μm/m<sup>2</sup> · day · atm以下であることがさらに好ましく、50 cc · 20 μm/m<sup>2</sup> · day · atm以下であることが特に好ましい。このような低い炭酸ガス透過速度を有する樹脂であることから、本発明の変性EVOH (C) はバリア材として好適に使用され、炭酸飲料の容器として特に好適に使用される。

本発明の変性EVOH (C) は、23℃、50%RHにおける引張強伸度測定におけるヤング率が140 kgf/mm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。本発明の変性EVOH (C) としては、前記ヤング率の上限が120 kgf/mm<sup>2</sup>以下であることがより好ましく、100 kgf/mm<sup>2</sup>以下であることがさらに好ましい。かかる変性EVOH (C) を用いることによりシートやフィルムなど得られる成形物が柔軟になり、またこれらを延伸又は熱成形する際に良好に二次加工することができる。通常、前記ヤング率は1 kgf/mm<sup>2</sup>以上である。ヤング率が140 kgf/mm<sup>2</sup>以下である変性EVOH (C) は、含有する構造単位 (I) の量を1～40モル%とすることにより得られる。より好ましくは、変性EVOH (C) の構造単位 (I) の含有量が1～35モル%であり、さらに好ましくは2～30モル%であり、特に好ましくは4～30モル%である。

本発明の変性EVOH(C)は23℃、50%RHでの引張強伸度測定における引張降伏点強度が0.5～7.0kgf/mm<sup>2</sup>であり、かつ引張破断伸度が150%以上であることが、シートやフィルムなどの成形物を、延伸又は熱成形する際に良好な成形性を示すため好ましい。本発明の変性EVOH(C)として

5 は、引張降伏点強度が1.0～6.5kgf/mm<sup>2</sup>であり、かつ引張破断伸度が200%以上であるものがより好ましく、引張降伏点強度が1.5～6.0kgf/mm<sup>2</sup>であり、かつ引張破断伸度が250%以上であるものがさらに好ましい。通常、前記引張破断伸度は1000%以下である。23℃、50%RHでの引張降伏点強度が0.5～7.0kgf/mm<sup>2</sup>であり、かつ引張破断伸度が

10 150%以上である変性EVOH(C)は、含有する構造単位(I)の量を1～40モル%とすることにより得られる。より好ましくは、変性EVOH(C)の構造単位(I)の含有量が1～35モル%であり、さらに好ましくは2～30モル%であり、特に好ましくは4～30モル%である。

15 本発明の変性EVOH(C)は、好適には溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、ホース、繊維等、各種の成形体に成形される。これらの成形物は再使用の目的で粉碎し再度成形することも可能である。また、フィルム、シート、繊維等を一軸又は二軸延伸することも可能である。溶融成形法としては押出成形、溶融紡糸、射出成形、射出ブロー成形等が可能である。溶融温度は変性EVOH

20 (C)の融点等により異なるが120～270℃程度が好ましい。

本発明の変性EVOH(C)は、好適には押出成形品として用いられる。押出成形品の製造方法は特に限定されないが、フィルム押出キャスト成形、シート押出キャスト成形、パイプ押出成形、ホース押出成形、異形押出成形、押出ブロー成形、インフレーション押出成形等が好適なものとして例示される。また、これ

25 らの成形方法によって得られた押出成形品を、一軸又は二軸延伸、若しくは熱成形などの二次加工に供することも可能である。

上述の通り、従来のEVOHは透明性及びガスバリア性に優れているが、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性に欠ける欠点があった。このため、耐衝撃性を要求されるボトルなどの用途や、柔軟性及び耐屈曲性を要求されるフィルム又はフレキシブル包装容器などの用途にEVOHを用いる場合は、EVOHと他の樹脂とを積層5 層する必要があることが多かった。しかしながら、本発明の変性EVOH(C)は、バリア性、透明性、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性のいずれにおいても優れた性能を有するため、耐衝撃性及び／又は耐屈曲性を要求されるような用途においても、単層の成形品として用いることが可能である。かかる実施形態の拡大をもたらした観点からも、本発明の意義は大きい。

10 バリア性、耐衝撃性、柔軟性及び耐屈曲性に優れる本発明の変性EVOH(C)を効果的に活用する観点からは、変性EVOH(C)からなる単層成形品としては、フィルム、押出ブロー成形品(好適にはボトルなど)、フレキシブル包装容器(好適には、フレキシブルチューブ又はフレキシブルパウチなど)、パイプ、ホース及び異形成品などが好ましい。

15 また、前記フィルムとしては、延伸性に優れるという本発明の変性EVOH(C)の特性を生かせる観点から、特に延伸フィルムが好ましい。中でも、少なくとも一軸方向に2倍以上延伸されてなる延伸フィルムが好ましい。さらに、前記延伸フィルムを、熱収縮フィルムとして用いることも好ましい。

本発明の変性EVOH(C)には、高温高湿下でのバリア性、形態保持性を向20 上させるため、或いは熱収縮フィルムなどの用途に用いた際に、収縮性を向上させるために、架橋構造を本発明の作用効果が阻害されない程度に施すことができる。架橋構造を形成させる方法に関しては特に限定されないが、好ましい方法としてエネルギー線を照射する方法が挙げられる。エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、 $\alpha$ 線、 $\gamma$ 線等の電離放射線が挙げられ、好ましくは電子線が挙げ25 られる。

電子線の照射方法に関しては、押出成形による一次加工の後、電子線照射装置

に成形体を導入し、電子線を照射する方法が挙げられる。電子線の線量に関しては特に限定されないが、好ましくは1～40 Mradの範囲内である。照射する電子線量が1 Mradより低いと、架橋が進み難くなる。一方、照射する電子線量が40 Mradを越えると成形体の劣化が進行しやすくなる。より好適には電子線量の範囲は2～30 Mradである。

一次成形の後、（一軸あるいは／又は二軸）延伸、熱成形等の二次成形を必要とする成形体に関しては、一次成形と二次成形との間に電子線照射を行うことが好適である。

上記の架橋処理において、用いることができる電子線としては、一般的にコックロフトーワトソン型、バンデグラーフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、線形加速器、ダイナミトロン型、高周波サイクロトロン等の各種電子線加速器から放出される150～10000 KeVのエネルギーをもつものが用いられるが、その限りではない。

また、上記の架橋処理を施すにあたり、架橋助剤を配合した変性EVOH(C)を用いることが好ましい。架橋助剤としては、多官能アリル系化合物、多官能（メタ）アクリル系化合物としては官能基を少なくとも2個以上有するアリル系化合物及び（メタ）アクリル系化合物等が好適なものとして例示される。具体的にはトリアリルシアヌレート（TAC）、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート（PETMA）、グルタルアルデヒド（GA）、エチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）、ジアリルマレエート（DAM）、ジプロパジルマレエート（DPM）、ジプロパジルモノアリルシアヌレート（DPMAC）、トリメチロールプロバントリアクリレート（TMP TAT）、テトラエチレングリコールジアクリレート（TEGDA）、1,6ヘキサグリコールジアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジプロパジルサクシネート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレートなどが例示され、これらの中でも、トリアリルシアネート及びトリアリルイソシアネ

ートが特に好ましい。

本発明の変性EVOH (C) は、上述の通り、単層の成形物としても実用に供せられるが、変性EVOH (C) と、前記変性EVOH (C) 以外の樹脂とを積層してなる多層構造体として用いることも好ましい。該多層構造体の層構成としては、バリア材として使用されることの多い本発明の変性EVOH (C) をBarrier、接着性樹脂をAd、前記バリア材以外の樹脂をR、スクラップ回収層をRegで表わすと、Barrier/R、R/Barrier/R、Barrier/Ad/R、Reg/Barrier/R、R/Ad/Barrier/Ad/R、R/Reg/Ad/Barrier/Ad/Reg/R等が挙げられるが、これに限定されない。また、変性EVOH (C) からなる層の両面に、変性EVOH (C) 以外の樹脂を設ける場合は、異なった種類のものでもよいし、同じものでもよい。さらに、回収樹脂を変性EVOH (C) 以外の樹脂にブレンドしてもよい。それぞれの層は単層であってもよいし、場合によっては多層であってもよい。

上記に示す多層構造体を製造する方法は特に限定されない。例えば、変性EVOH (C) からなる成形物（フィルム、シート等）に他の樹脂を溶融押出する方法、逆に樹脂等の基材に変性EVOH (C) を溶融押出する方法、変性EVOH (C) と他の樹脂とを共押出成形する方法、更には本発明の変性EVOH (C) より得られた成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。これらの中でも変性EVOH (C) と他の樹脂とを共押出成形する方法が好ましく用いられる。

本発明の変性EVOH (C) と積層される樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、熱可塑性ポリウレタン及びポリカーボネートからなる群



より選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましい。これらの中でも、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエステル及び熱可塑性ポリウレタンが好ましく用いられる。

- 本発明に用いられるポリオレフィンは特に限定されるものではない。例えば、
- 5 直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン）、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又はその共重合体が挙げられる。これら $\alpha$ -オレフィン以外の共重成分としては、ジオレフィン、
- 10 N-ビニルカルバゾール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、などのビニル化合物、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステル及びその酸無水物あるいはこれらにヒドロキシル基又はエポキシ基を付加したものなどがあげられる。例えばグラフト可能なモノマーとポリオレフィン
- 15 との共重合体や $\alpha$ -オレフィン/ $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸共重合体とイオン性金属化合物との反応物であるアイオノマー樹脂などの各種の共重合体などを用いることもできる。また、ポリオレフィンとして、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどを使用することもできる。これらのポリオレフィン系樹脂はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもでき
- 20 る。また、上記に例示した中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体が特に好ましく用いられる。

- 本発明に用いられるポリアミドとしては、ポリカブラミド（ナイロン-6）、ポリ- $\omega$ -アミノヘプタン酸（ナイロン-7）、ポリ- $\omega$ -アミノノナン酸（ナイロン-9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン-11）、ポリラウリルラクタ
- 25 ム（ナイロン-12）、ポリエチレンアジバミド（ナイロン-2, 6）、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン-4, 6）、ポリヘキサメチレンアジバミド

(ナイロンー6, 6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロンー6, 10)、  
ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロンー6, 12)、ポリオクタメチレンア  
ジパミド(ナイロン8, 6)、ポリデカメチレンアジパミド(ナイロンー10,  
6)、ポリドデカメチレンセバカミド(ナイロンー12, 10)、あるいは、カ  
5 プロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロンー6/12)、カプロラク  
タム/ $\omega$ -アミノノナン酸共重合体(ナイロンー6/9)、カプロラクタム/ヘ  
キサメチレンアジパミド共重合体(ナイロンー6/6, 6)、ラウリルラクタム  
/ヘキサメチレンアジパミド共重合体(ナイロンー12/6, 6)、ヘキサメチ  
レンアジパミド/ヘキサメチレンセバカミド共重合体(ナイロンー6, 6/6,  
10 10)、エチレンアジパミド/ヘキサメチレンアジパミド共重合体(ナイロンー  
2, 6/6, 6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレ  
ンセバカミド共重合体(ナイロンー6/6, 6/6, 10)、ポリヘキサメチレ  
ンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイ  
ソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体などが挙げられる。これらのポリア  
15 ミドは、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いること  
もできる。

これらのポリアミドのうち、カプロアミド成分を含むポリアミド(例えば、ナ  
イロンー6、ナイロンー6, 12、ナイロンー6/12、ナイロンー6/6, 6  
等)が好ましい。

20 本発明に用いられるポリエステルとしては、特に限定されない。例えば、ポリ  
(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレ  
ンテレフタレート/イソフタレート)、ポリ(エチレングリコール/シクロヘキ  
サンジメタノール/テレフタレート)などが好適なものとして例示される。これ  
らの中でも、ポリ(エチレンテレフタレート)が特に好ましい。なお、前記ポリ  
25 エステルとして、共重合成分としてエチレングリコール、ブチレングリコール、  
シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオールなど

のジオール類、あるいはイソフタル酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、プロピレンビス（フェニルカルボン酸）、ジフェニルオキサイドジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ジエチルコハク酸などのジカルボン酸を含有せしめたポリエステルを用いることも可能である。

また、本発明の変性EVOH（C）と積層される樹脂として、エラストマーを用いることも好ましい。本発明に用いられるエラストマーとしては、特に限定されない。例えば、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体からなるエラストマーなどが好適なものとして例示される。

本発明に用いられるポリウレタン系エラストマーとしては、通常高分子ジオール及び有機ジイソシアネート、及び／又は低分子ジオールなどの2又は3成分よりなるものが挙げられるが、特に限定されない。以下に各成分の具体例を述べる。

高分子ジオールは、重縮合、付加重合（例えば、開環重合）又は重付加などによって得られる高分子化合物のジオールであり、代表的なものとしてはポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール又はこれらの共縮合物（例えば、ポリエステル、エーテルジオール）が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

上記ポリエステルジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオールなどの脂肪族ジオール又はこれらの混合物と、グルタル酸、アジピン酸、テレフタル酸などの脂肪族もしくは芳香族ジカルボン酸又はこれらの混合物とから得られるポリエステルジオールが使用できる。あるいはポリカプロラクトングリコール、ポリプロピオラクトングリコール、ポリバレロラクトングリコールなどのポリラクトンジオールが好ましく使用される。

また上記ポリエーテルジオールとしてはポリエチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコールなどのポリアルキレンエーテルジオールが好ましく使用される。

さらに上記ポリカーボネートジオールとしては1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオールなどの炭素数2~12の脂肪族ジオール又はこれらの混合物に炭酸ジフェニルもしくはホスゲンを作用させて縮重合して得られるポリカーボネートジオールが好ましく使用される。

これらの高分子ジオールの平均分子量は500~3000、好ましくは、500~2500の範囲内にあるのが好ましい。平均分子量が小さすぎると有機ジイソシアネートとの相溶性が良すぎて生成ポリウレタンの弾性が乏しくなり、一方平均分子量が大きすぎると有機ジイソシアネートとの相溶性が悪くなり重合過程での混合がうまくゆかず、ゲル状物の塊が生じたり安定したポリウレタンが得られない。

第2の原料である低分子ジオールとしては、分子量が500未満の低分子ジオール、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチルペンタングリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビスヒドロキシエチルベンゼンなどが脂肪族、脂環族又は芳香族ジオールが挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上組み合わせ使用してもよい。

有機ジイソシアネートとしては4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 3-又は1, 4-ビス(イソシアネートメチル)ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族又は脂肪族ジイソシアネートがあげられる。これらの有機ジイソシアネートは単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いてもよ

い。

本発明に用いられるポリウレタン系エラストマーの窒素含有量は、高分子ジオール、低分子及び有機ジイソシアネートの使用割合を適宜選択することにより決定されるが、実用的には1～7%の範囲で好適に使用される。また熱可塑性ポリ  
5 ウレタンを使用する場合、必要に応じて有機ジイソシアネートとジオールとの反応を促進する適当な触媒を用いてもよい。また、目的に応じて着色剤、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤又は潤滑剤を加えることもできる。

本発明に用いられるポリオレフィン系エラストマーとしては特に限定されないが、エチレン-プロピレン共重合体エラストマー（EPR）が好適なものとして  
10 例示される。エチレン-プロピレン共重合体としては、特に限定されるものではなく、エチレンとプロピレンのランダム共重合体、ブロック共重合体を例示することができる。また、各組成の含有量は柔軟性を十分持つ点より、片方の成分が少なくとも10重量%以上存在することが好ましく、20重量%以上存在することがさらに好ましい。

15 また、本発明に用いられるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体からなるエラストマーも特に限定されない。このようなビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-  
20 -（フェニルブチル）スチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、*t*-ブトキシスチレン等のスチレン類；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類などのビニル基含有芳香族化合物；インデン、アセナフチレン等のビニレン基含有芳香族化合物などを挙げるこ  
25 とが出来る。ビニル芳香族モノマー単位は1種のみでも良く、2種以上であっても良い。但し、スチレンから誘導される単位であることが好ましい。

- また、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体に使用される共役ジエン化合物も特に限定されるものではない。該共役ジエン化合物としてはブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン等を挙げることが出来る。このとき、該共役ジエン化合物が部分的又は完全5 に水素添加されていても良い。部分的に水素添加されたビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体の例としては、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレントリブロック共重合体 (SEBS)、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレントリブロック共重合体 (SEPS)、スチレン-共役ジエン系共重合体の水素添加物等が挙げられる。
- 10 以上に例示した各種エラストマーの中でも、ポリウレタン系エラストマーを用いることが、変性EVOH (C) からなる層と、エラストマー層との層間接着性に優れる観点から好ましい。

- 上述の通り、本発明の変性EVOH (C) からなる層を含む多層構造体は、好適には変性EVOH (C) と他の樹脂との共押出成形によって製造される。この15 際、変性EVOH (C) と積層される樹脂の種類によっては、変性EVOH (C) と他の樹脂とを、接着性樹脂を介して積層することがある。この場合の接着性樹脂としてはカルボン酸変性ポリオレフィンからなる接着性樹脂が好ましい。ここでカルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を化学的 (たとえば付加反応、グラフト反応により) 20 に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体のことをいう。また、ここでオレフィン系重合体とはポリエチレン (低圧、中圧、高圧)、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン、オレフィンと該オレフィンとを共重合し得るモノマー (ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステルなど) との共重合体、たとえばエチレン-酢酸ビニル共重25 合体、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体などを意味する。このうち直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニルの含有

量 5 ～ 55 重量%)、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体(アクリル酸エチルエステルの含有量 8 ～ 35 重量%) が好適であり、直鎖状低密度ポリエチレン及びエチレン-酢酸ビニル共重合体が特に好適である。エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物とはエチレン性不飽和モノカルボン酸、そのエステル、  
5 エチレン性不飽和ジカルボン酸、そのモノ又はジエステル、その無水物があげられ、このうちエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が好適である。具体的にはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステルなどが挙げられ、なかんずく、無水マレイン酸が好適である。  
10

エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物のオレフィン系重合体への付加量又はグラフト量(変性度)はオレフィン系重合体に対し 0.0001 ～ 15 重量%、好ましくは 0.001 ～ 10 重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物のオレフィン系重合体への付加反応、グラフト反応は、たとえば溶媒(キシレンなど)、触媒(過酸化物など)の存在下でラジカル重合法などにより得られる。このようにして得られたカルボン酸変性ポリオレフィンの 190℃、2160 g 荷重下で測定したメルトフローレート(MFR)は 0.2 ～ 30 g/10 分であることが好ましく、より好ましくは 0.5 ～ 10 g/10 分である。これらの接着性樹脂は単独で用いてもよいし、また二種以上を混合して用いることもで  
15  
20 きる。

本発明の変性 EVOH (C) と他の樹脂とを共押出成形する場合、通常の EVOH と比較して、以下に示すようなメリットがある。メリットの一つは、本発明の変性 EVOH (C) が優れたバリア性、透明性、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性を有するため、変性 EVOH (C) からなる層を含む多層成形物にも、かかる優れた物性を付与できることである。  
25

もう一つのメリットは、本発明の変性 EVOH (C) は、通常の EVOH と比

較して、低融点であることに起因するメリットである。変性EVOH(C)の融点は、上述の構造単位(I)の含有量によって異なるが、通常の未変性EVOHよりも、前記構造単位(I)を含有する変性EVOH(C)の融点は低くなる。

EVOHは、しばしばポリオレフィンとの積層体として用いられるが、前記積層体は、共押出成形によって製造されることが多い。しかしながら、一般に、エチレン含有量5～55モル%のEVOHは、ポリオレフィンなどよりも高融点の樹脂であるため、EVOH及びポリオレフィンを共押出成形によって熔融成形する際には、EVOHの融点より高い温度で成形する必要があった。すなわち、ポリオレフィンの成形温度としては、必ずしも最適ではない成形温度で共押出成形が行われていた。

ところが、本発明の変性EVOH(C)を用いることにより、ポリオレフィンの最適成形温度により近い成形温度で共押出成形を行うことが可能となった。このように、共押出成形を行う際の成形温度の幅が広がったことにより、ポリオレフィンと変性EVOH(C)との粘度マッチングの調整を行うことがより容易になり、より好ましい運転条件で共押出成形物を得られるようになった。かかる観点からも、本発明の意義は大きい。

また、本発明のEVOH(C)の特徴のひとつは、以下のようなものである。すなわち、共押出成形により多層構造体を製造する際には、通常、積層する樹脂同士の熔融粘度が大きく異ならないことが望ましい。ところが、EVOHの好適な用途として共押出ブロー成形燃料容器が挙げられるが、かかる燃料容器は、通常、EVOHを中間層とし、高密度ポリエチレンを内外層とする。そして、前記高密度ポリエチレンとしては、剛性、耐衝撃性、成形性、耐ドロウダウン性、耐ガソリン性等の観点から、MFRが、0.01～0.5g/10分(190℃～2160g荷重下)の高密度ポリエチレンを用いることが好ましく、0.01～0.1g/10分の高密度ポリエチレンを用いることがさらに好ましい。したがって、かかる高密度ポリエチレンと積層するEVOHとしては、共押出成形を行



う際の成形温度において、高密度ポリエチレンとの熔融粘度が大きく異ならないものが好ましい。

- そのような熔融粘度の小さいEVOHを得る方法としては、高重合度のEVOHを製造する方法が考えられる。しかしながら、高重合度のEVOHの製造は必ずしも容易ではなく、十分な生産性が得られないことがあった。ところが、後述の実施例から明らかなように、触媒(D)を使用しないでEVOH(A)と一価エポキシ化合物(B)を反応させて得られた変性EVOH(C)は、変性前のEVOH(A)と比較して、MFRが小さくなる。また、構造単位(I)を含有する変性EVOH(C)は、通常の未変性EVOHよりも融点が低くなるため、共押出時のEVOHの温度を低下させることが可能であり、成形時のMFRを小さくすることができる。このような変性EVOH(C)からなるバリア材を用いることにより、燃料容器の内外層に用いられるような、熔融粘度の小さいポリエチレンと共押出成形を行う際にも、より好ましい製造条件で多層共押出成形を行うことができる。
- 触媒(D)を使用することによって原料のEVOH(A)のMFRと得られる変性EVOH(C)のMFRとの差を小さくできることについては、前述したとおりである。すなわち、触媒(D)を使用するか否かによって得られる変性EVOH(C)のMFRの値を調整することも可能であり、幅広い用途に適用させることができる。かかる観点からも、本発明の意義は大きい。
- 本発明の変性EVOH(C)と、他の樹脂とを共押出成形する方法は特に限定されない。例えば、マルチマニホールド法、フィードブロック法、マルチスロットダイ法などが好適なものとして例示される。このような成形法により、多層フィルム、多層シート、多層パイプ、多層ホース、多層異形成形品などが成形される。また、共押出インフレーション成形法、共押出ブロー成形法などからも、多層フィルムや多層ボトルを得ることができる。

このようにして得られた共押出多層構造体を二次加工することにより、各種成

形品（フィルム、シート、チューブ、ボトルなど）を得ることができ、たとえば以下のようなものが挙げられる。

（１）多層構造体（シート又はフィルムなど）を一軸又は二軸方向に延伸、又は二軸方向に延伸、熱処理することによる多層共延伸シート又はフィルム

5 （２）多層構造体（シート又はフィルムなど）を圧延することによる多層圧延シート又はフィルム

（３）多層構造体（シート又はフィルムなど）真空成形、圧空成形、真空圧空成形、等熱成形加工することによる多層トレーカップ状容器

10 （４）多層構造体（パイプなど）からのストレッチブロー成形等によるボトル、カップ状容器

このような二次加工法には特に制限はなく、上記以外の公知の二次加工法（ブロー成形など）も採用できる。

本発明の変性EVOH（C）は、バリア性、透明性、延伸性、柔軟性及び耐屈  
15 曲性のいずれにおいても優れているため、本発明の変性EVOH（C）からなる層を含む多層構造体は、さまざまな用途に用いることができる。例えば、フレキシブルフィルム、フレキシブル包装材、熱成形容器、ブロー成形物（多層共押出ブロー成形容器、多層共射出ブロー成形容器など）、熱収縮性フィルム（スキンパックフィルムなど）、ホース又はバルーンなどに用いることが好ましい。上記の中  
20 でも、耐屈曲性の効果を十分に奏することができる用途としては、フレキシブル包装材（フレキシブルパウチ、チューブなど）及びフレキシブルフィルムなどが好適なものとして例示される。

また、本発明の変性EVOH（C）、及び変性EVOH（C）からなる層を含む多層構造体は、壁紙又は化粧版として用いることも好ましい。EVOHは優れた  
25 防汚性及び可塑剤に対するバリア性を有するため、EVOH層を含む多層構造体は、壁紙として好適に用いられる。しかしながら壁紙は、輸送中や倉庫内での保

管時など、しばしばロール状に巻かれた状態で保存される。輸送を何度も繰り返す場合など、折り曲げの頻度が増えることにより、該EVOH層に折り皺が生じたり、程度が酷い場合は白化が生じたりすることがあり、外観が不良になることがあった。ところが、本発明の変性EVOH(C)は、優れた可塑剤に対するバ

5   リア性を維持しながらも、優れた柔軟性及び耐屈曲性を有するため、かかる用途に非常に適している。

また、本発明の変性EVOH(C)からなるフレキシブルフィルムは、上述の通り、防汚性、柔軟性及び耐屈曲性に優れているため、例えば人工皮革などと積層することにより、ブックカバーなどに用いることも好ましい。書籍の表紙や、

10   手帳などのカバーなどに用いることも好ましい。

また、本発明の変性EVOH(C)を、前記変性EVOH(C)からなる層を含む多層パイプとして用いることにより、耐クラック性に優れた多層パイプが得られる。好適な実施態様では、多層パイプが、変性EVOH(C)からなる中間層と、ポリオレフィンからなる内外層を有する積層体でなる多層パイプである。

15   多層パイプとしては、特に燃料パイプ又は温水循環用パイプとして用いることが好ましい。燃料パイプは、自動車用の燃料パイプなどの他、油田などから燃料を輸送する、いわゆるフューエルラインとしても使用可能である。これらの多層パイプは、通常、パイプ同士を接合具を用いて接合して用いられる。このような多層パイプ同士を接合具を用いて接合するにあたっては、パイプを特殊な拡大治具

20   にてまずパイプ端部の径を数回に分けてゆっくりと拡大することが多い。

かかる工程において、通常のEVOHを中間層とする従来の多層パイプでは、前記多層パイプの径が拡大された部分において、EVOHにクラックが生じることがあった。特に、床暖房パイプが敷設される地域など、外気温が非常に低い環境下での作業の際には、EVOHからなる層に大きなクラックが生じるケースが

25   ある。このクラックにより、多層パイプの接合部分における酸素バリア性が低下することがあった。しかしながら、本発明の変性EVOH(C)は柔軟性に優れ

ているため、このようなパイプ同士の接合工程においても、変性EVOH(C)からなる層のクラックの発生を、効果的に抑制可能である。

一方、多層パイプは燃料パイプとしても好適に用いられる。この場合、前記燃料パイプは特に好適には自動車用の燃料パイプとして用いられ、燃料タンクから  
5 エンジンへ燃料を供給する燃料パイプとして用いられる。このような実施形態では、エンジンによる振動や、自動車の走行時における振動などが燃料パイプに負荷を与え続けるため、バリア層にクラック等が生じやすくなる。しかしながら、本発明の変性EVOH(C)は柔軟性に優れているため、燃料パイプとして用いた場合も、変性EVOH(C)からなる層のクラックの発生を、効果的に抑制可  
10 能である。

以上のような観点から、本発明の変性EVOH(C)からなる層を含む多層構造体を、多層パイプとして用いることは非常に有益であり、特に、燃料パイプ又は温水循環用パイプとして用いることが好ましい。

また、本発明の変性EVOH(C)からなる層を含む多層構造体を、多層ホースとして用いることも好ましい。ホースはパイプよりも柔軟なものであるために、  
15 柔軟性に優れた本発明の変性EVOH(C)を使用することのメリットが大きい。特に好適には燃料ホースとして使用される。

また、本発明の変性EVOH(C)からなる層を含む多層構造体を、多層ブロー成形物として用いることにより、耐衝撃性に優れた多層ブロー成形物が得られ  
20 る。多層ブロー成形物としては、多層共押出ブロー成形容器が好ましい。多層ブロー成形容器としては、変性EVOH(C)を中間層とし、ポリオレフィンを内外層とするものが好ましい。特に、ポリオレフィンとして、ポリエチレン又はポリプロピレンを用いることが好ましい。

また、前記多層ブロー成形容器は、自動車用燃料容器又はオートバイ用燃料容  
25 器として用いることが好ましい。多層共押出ブロー成形容器を燃料容器として用いる場合は、ポリオレフィンとして、高密度ポリエチレンを用いることが好まし

- い。高密度ポリエチレンは通常市販品の中から適宜選択して使用することができるが、中でも剛性、耐衝撃性、成形性、耐ドロダウン性、耐ガソリン性等の観点から、高密度ポリエチレンの密度は $0.95 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.96 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$ である。また、多
- 5 層燃料容器の内外層として用いられる高密度ポリエチレンのメルトフローレート (MFR) は、 $0.01 \sim 0.5 \text{ g/10分}$  ( $190^\circ\text{C} - 2160 \text{ g}$  荷重下) であることが好ましく、さらに好ましくは $0.01 \sim 0.1 \text{ g/10分}$  ( $190^\circ\text{C} - 2160 \text{ g}$  荷重下) である。
- 10 本発明の変性EVOH (C) を用いた多層ブロー成形容器の別の好ましい実施態様として、共射出延伸ブロー成形容器が挙げられる。
- 延伸ブロー成形法による熱可塑性ポリエステル (以下、PESと略記することがある) 容器は、透明性、力学的特性、フレーバーバリア性などの種々の性質に優れ、しかも成形品にした際に残留モノマーや有害添加物の溶出の心配が少な
- 15 く、衛生性及び安全性に優れていることから、幅広い分野で使用されている。しかし、ガスバリア性に関しては必ずしも十分でないために飲料、食品などの保存は比較的短期間に限られていた。
- この欠点を改善するため、熱可塑性ポリエステルにガスバリア性が良好なエチレン-ビニルアルコール共重合体を組み合わせ、多層構造にする方法が種々提案
- 20 されている。延伸ブローするに先立ちまずパリソンを形成するが、かかるパリソンを製造する手法としては共射出成形法、共押出成形法、多段射出成形法等が採用される。これらの中で共射出成形法は装置が簡単であり、トリムなどのスクラップの発生も少なく、さらにEVOH層がPES層などで完全に覆われる構造と
- 25 できることより、EVOH層とPES層などとの間に接着性樹脂 (以下、Adと略記することがある) 層がなくても大気圧による密着効果により外見上良好な多層容器になるなどの特長がある。

しかしながら、容器に飲料、食品などを充填し落下させるなどの衝撃を与える  
と、PES層とEVOH層との間に剥離（デラミネーション；以下デラミと略す  
ることがある）が生じやすく、外観上大きな問題点であった。この問題を解決す  
るために、いくつかの技術が開発されている。例えば、特開平11-34819  
5 4号公報（EP0949056）には、熱可塑性ポリエステル層（a層）及びエ  
チレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直  
接接触するように配置されてなり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差  
走査熱量計（DSC）での結晶融解ピークが単一ピークであり、かつ下記式（1）  
及び（2）を満足する共射出延伸ブロー成形容器が開示されている。

$$10 \quad 25 \leq ETb \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq SDb \leq 99 \quad (2)$$

但し、

ETb；エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量（モル％）

SDb；エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度（％）

15 また、特開2001-277341号公報（EP1120223）には、熱可  
塑性ポリエステル層（a層）及びエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）  
からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、前記エチレ  
ン-ビニルアルコール共重合体が、2種類のエチレン-ビニルアルコール共重合  
体（b1、b2）の配合物からなり、その配合重量比（b1／b2）が50／5  
20 0～90／10であり、かつ下記式（3）～（8）を満足する共射出延伸ブロー  
成形容器が記載されている。

$$25 \leq ETb1 \leq 40 \quad (3)$$

$$99 \leq SDb1 \quad (4)$$

$$35 \leq ETb2 \leq 48 \quad (5)$$

$$25 \quad 92 \leq SDb2 \leq 99 \quad (6)$$

$$4 \leq ETb2 - ETb1 \leq 23 \quad (7)$$

$$1 \leq S D b 1 - S D b 2 \leq 8 \quad (8)$$

但し、

E T b 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b 1) のエチレン含有量 (モル%)

5 S D b 1 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b 1) のケン化度 (%)

E T b 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b 2) のエチレン含有量 (モル%)

S D b 2 ; エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b 2) のケン化度 (%)

10 以上に例示した技術により、EVOH層とPE S層からなる共射出延伸ブロー成形容器の耐デラミ性は従来に比して大幅に改善された。しかしながら、現在では従来以上に前記ブロー成形容器の市場が拡大し、さまざまな用途に使用されるようになっている。かかる用途の拡大の結果、前記ブロー成形容器の、さらなる耐デラミ性の向上及び容器の透明性の向上の要求が高まっていた。

15 本発明の共射出延伸ブロー成形容器は、変性EVOH (C) からなる層と、変性EVOH (C) 以外の熱可塑性樹脂からなる層を有する多層容器である。このような構成にすることで、耐デラミ性に優れるだけでなく、透明性及びガスバリア性にも優れた共射出延伸ブロー成形容器を提供することができる。

20 共射出延伸ブロー成形容器に使用されるEVOH (C) としては、前述のものを使用することができる。このとき、変性EVOH (C) に含まれる構造単位 (I) の含有量が0.3~40モル%であることによって、耐デラミ性が改善される。すなわち、共射出延伸ブロー成形容器が衝撃等を受けた場合においても、変性EVOH (C) からなる層と、変性EVOH (C) 以外の熱可塑性樹脂からなる層との層間剥離の発生を効果的に抑制できる。

25 また、変性EVOH (C) を使用することによって成形性も改善される。なお成形性は有底バリソンの外観の着色、ゲル、スジの発生状況及び容器口部の変性EVOH (C) 層の端部 (以降リーディングエッジと称することがある) の状態

から判断できる。第10図に、良好なリーディングエッジを有する有底パリソンの一部を表す概略図を、第11図に、不良なリーディングエッジを有する有底パリソンの一部を表す概略図をそれぞれ示す。容器口部11において、PES/EVOH多層部分12とPES単層部分13との境界がリーディングエッジ14である。リーディングエッジの好ましい状態とは、有底パリソンの底の部分を下にしたときに、リーディングエッジのラインがほぼ水平になっている状態である。

本発明の共射出延伸ブロー成形容器において、変性EVOH(C)と積層される変性EVOH(C)以外の熱可塑性樹脂は特に限定されないが、ポリエステル、ポリプロピレン及びポリエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレンを用いることがより好ましい。

本発明の効果を阻害しない範囲であれば、前記熱可塑性樹脂層は複層構成であってもよく、また、熱可塑性樹脂と変性EVOH(C)をブレンドしてなる樹脂組成物層(回収層等)を含んでいてもよいが、変性EVOH(C)からなる層と熱可塑性樹脂層のみからなる層構成が好ましく、変性EVOH(C)からなる層の両側に熱可塑性樹脂層を有する層構成がより好ましい。具体的には、変性EVOH(C)からなる層をC、熱可塑性樹脂層をTと表したとき、(外)T/C/T(内)、(外)T/C/T/C/T(内)等が好適な層構成として例示される。なお、ここで(内)は内層側、すなわち内容物と接触する側の層を示す。

上記熱可塑性樹脂として用いられるポリエステル(PES)としては、芳香族ジカルボン酸又はそれらのアルキルエステルと、ジオールとを主成分とする縮合重合体が用いられる。特に本発明の目的を達成するには、エチレンテレフタレート成分を主とするPESが好ましい。具体的には、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位との合計割合(モル%)が、PESを構成する全構造単位の合計モル数に対して、70モル%以上であることが好ましく、90モル%以上がより好ましい。テレフタル酸単位とエチレングリコール単位の合計割合が70モル%



未満であると、得られるPESが非晶性となり、機械的強度が不足する上に、延伸して容器とした後に内容物を加熱充填（ホットフィル）すると、熱収縮が大きく使用に耐えない虞がある。また、樹脂内に含有されるオリゴマーを低減するために固相重合を行うと、樹脂の軟化による膠着が生じやすく、生産が困難になる虞がある。

- 上記PESは、必要に応じてテレフタル酸単位及びエチレングリコール単位以外の二官能化合物単位を、上記の問題が発生しない範囲において含有することができる。その割合（モル%）としては、PESを構成する全構造単位の合計モル数に対して、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下がより好ましく、10モル%以下がさらに好ましい。このような二官能化合物単位としては、ジカルボン酸単位、ジオール単位、ヒドロキシカルボン酸単位等が挙げられ、脂肪族、脂環式、芳香族のいずれでもよい。具体的には、ネオペンチルグリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位、シクロヘキサンジカルボン酸単位、イソフタル酸単位、ナフタレンジカルボン酸単位等が挙げられる。
- これらの中でも、イソフタル酸単位は、得られたPESを用いた場合、良好な成形物を得ることのできる製造条件が広く、成形性に優れるため、不良品率が低いという利点を有する。結晶化速度の抑制により、成形品の白化を防止できる点からも好ましい。また、1,4-シクロヘキサンジメタノール単位又は1,4-シクロヘキサンジカルボン酸単位は、得られる成形物の落下時の強度が一層優れるという点から好ましい。さらに、ナフタレンジカルボン酸単位は、得られるPESのガラス転移温度が上昇し、耐熱性が向上する上に、紫外線を吸収する能力が付与されるので好ましく、内容物が紫外線による劣化を生じやすい場合に特に有用である。例えば、ビールのように内容物が酸化によっても、紫外線によっても劣化しやすいものである場合に特に有用である。
- PESの製造に際して重縮合触媒を使用する場合は、PESの製造に通常用いられている触媒を使用することができる。例えば、三酸化アンチモン等のアンチ

モン化合物；二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-*n*-ブトキシド等のゲルマニウム化合物；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のチタン化合物；ジ-*n*-ブチル錫ジラウレート、  
5 ジ-*n*-ブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート等の錫化合物等を使用することができる。これらの触媒は単独で使用しても、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。重縮合触媒の使用量としては、ジカルボン酸成分の重量に基いて0.002～0.8重量%の範囲が好ましい。

これらの中でも、触媒コストの面からはアンチモン化合物が好ましく、三酸化  
10 アンチモンが特に好ましい。一方、得られるPESの色調が良好となるという面からはゲルマニウム化合物が好ましく、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。また、成形性の観点からは、ゲルマニウム化合物がアンチモン化合物よりも好ましい。アンチモン化合物を触媒とした重合反応により得られるPESは、ゲルマニウム化合物を触媒として重合したPESよりも結晶化速度が速く、射出成形時又  
15 はブロー成形時に、加熱による結晶化が進行しやすく、結果として得られたボトルに白化が生じて透明性が損なわれる場合がある。また、延伸配向性が低下して、賦形性が悪化する場合もある。このように、良好な成形物を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる傾向にある。

特に、本発明に使用されるPESとして、副生するジエチレングリコール単位  
20 以外の共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートを使用する場合には、該PESを製造する際に、結晶化速度を抑えるためにゲルマニウム化合物を触媒として用いることが好ましい。

上記変性EVOH(C)からなる層及びPES層をそれぞれ少なくとも1層含む、本発明の共射出ブロー成形容器の製造方法は特に限定されるものではない。  
25 共射出ブロー成形においては、共射出成形によって得られた容器前駆体（パリソン）を延伸ブロー成形することにより容器が製造される。

共射出成形においては、通常、多層構造体の各層を構成すべき樹脂を2台又はそれ以上の射出シリンダーより同心円状のノズル内に導き、同時に又はタイミングをずらして交互に、単一の金型内に射出し、1回の型締め操作を行うことにより成形が行われる。例えば（1）先に内外層用のPES層を射出し、次いで、中間層となる変性EVOH（C）を射出して、PES／変性EVOH（C）／PESの3層構成の成形容器を得る方法、（2）先に内外層用のPES層を射出し、次いで変性EVOH（C）を射出して、それと同時に又はその後にPES層を再度射出し、PES／変性EVOH（C）／PES／変性EVOH（C）／PESの5層構成の成形容器を得る方法等によりバリソンが製造されるが、これらの製造方法に限定されるものではない。また、上記層構成において、変性EVOH（C）からなる層とPES層との間に、必要に応じて接着性樹脂層を配置してもよい。

本発明の好適な実施態様の一つである、変性EVOH（C）からなる層及びPES層をそれぞれ少なくとも1層含む多層容器は、高い透明性を得ることが可能であり、内容物の品質の保持性能が極めて優れているので、食品包装用途等に最適である。多層容器の層構成としては、上述の通り変性EVOH（C）からなる層とPES層との間に接着性樹脂層を配置してもよいが、PES層が変性EVOH（C）からなる層の両面に直接接触するように配置されてなる多層容器は、より高い透明性を得ることが可能であり、かつ変性EVOH（C）からなる層とPES層との間の耐衝撃剥離性に優れるという本発明の効果を十分に奏し得る観点から、特に好ましい。

射出成形の条件としては、PESは250～330℃の温度範囲で射出することが好ましく、270～320℃がより好ましく、280～310℃がさらに好ましい。PESの射出温度が250℃未満である場合、PESが十分に熔融せず、成形物に未熔融物（フィッシュアイ）が混入し外観不良を生じ、同時に成形物の機械的強度の低下の原因となる虞がある。また、極端な場合はスクリュートルクが上昇し、成形機の故障を引き起こす虞がある。一方、PESの射出温度が33

0℃を超える場合、PESの分解が著しくなり、分子量低下による成形物の機械的強度の低下を引き起こす虞がある。また、分解時に生じるアセトアルデヒド等のガスにより成形物に充填する物質の性質を損なうだけでなく、分解時に生じるオリゴマーにより金型の汚れが激しくなり成形物の外観を損なう虞がある。

- 5 変性EVOH(C)は160～240℃の温度範囲で射出することが好ましく、175～230℃がより好ましく、185～225℃がさらに好ましい。変性EVOH(C)の射出温度が160℃未満である場合、変性EVOH(C)が十分に溶融せず、成形物に未溶融物（フィッシュアイ）が混入し外観不良を生じる虞がある。また、極端な場合はスクリュートルクが上昇し、成形機の故障を引き起
- 10 こす虞がある。一方、変性EVOH(C)の射出温度が250℃を超える場合、PESの酸化が進行し、変性EVOH(C)のガスバリア性が低下する虞がある。同時に、着色やゲル化物による成形物の外観不良が生じ、あるいは分解ガスやゲル化物により流動性が不均一となりもしくは阻害されて、変性EVOH(C)からなる層の欠落部分を生じることもある。極端な場合には、ゲル化物の発生によ
- 15 り、射出成形が不可能となる。溶融時の酸化の進行を抑制するためには、原料供給ホッパーを窒素でシールすることも好ましい。

- PES及び変性EVOH(C)が流入するホットランナー部分の温度は220～300℃の範囲が好ましく、240～280℃がより好ましく、250～270℃がさらに好ましい。ホットランナー部分の温度が220℃未満である場合、
- 20 PESが結晶化してホットランナー部分で固化するため、成形が困難となる場合がある。一方、ホットランナー部分の温度が300℃を超える場合、PESの酸化が進行し、変性EVOH(C)のガスバリア性が低下する虞がある。同時に、着色やゲル化物による成形物の外観不良が生じ、あるいは分解ガスやゲル化物により流動性が不均一となりもしくは阻害されて、変性EVOH(C)からなる層
- 25 の欠落部分を生じることもある。極端な場合には、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

金型温度としては、0～70℃の範囲が好ましく、5～50℃がより好ましく、10～30℃がさらに好ましい。これにより、パリソンのPES及び変性EVOH(C)の結晶化が抑制され、均一な延伸性が確保されて、得られる多層容器の耐層間剥離性及び透明性が向上し、形状の安定した成形物を得ることができる。

- 5 金型温度が0℃未満である場合、金型の結露によりパリソンの外観が損なわれ、良好な成形物を得られない虞がある。また、金型温度が70℃を超える場合、パリソンを構成するPES及び変性EVOH(C)の結晶化が抑制されず、延伸性が不均一となり、得られる成形物の耐層間剥離性及び透明性が低下する上、意図した形に賦形された成形物を得ることが困難となる。

- 10 こうして得られたパリソンにおいては、総厚みが2～5mm、変性EVOH(C)からなる層の厚みが合計で10～500μmであることが好ましい。

上記のパリソンは、高温の状態で直接、又はブロックヒーター、赤外線ヒーター等の発熱体を用いて再加熱された後、延伸ブロー工程に送られる。加熱されたパリソンを、延伸ブロー工程において縦方向に1～5倍に延伸した後、圧縮空気

- 15 等で1～4倍に延伸ブロー成形することにより、本発明の多層射出ブロー成形容器を製造することができる。パリソンの温度は、75～150℃が好ましく、85～140℃がより好ましく、90～130℃がさらに好ましく、95～120℃が最も好ましい。パリソンの温度が150℃を超えると、PESが結晶化しやすくなり、得られる容器が白化して外観が損なわれたり、容器の層間剥離が  
20 増加する場合がある。一方、パリソンの温度が75℃未満であると、PESにクレーズが生じ、パール調になって透明性が損なわれる場合がある。

こうして得られる多層容器の胴部の総厚みは、一般的には100～2000μm、好適には150～1000μmであり、用途に応じて使い分けられる。このときの変性EVOH(C)からなる層の合計厚みは、2～200μmの範囲であ

- 25 ることが好ましく、5～100μmがより好ましい。

以上のようにして本発明の好適な実施態様の一つである、変性EVOH(C)

からなる層及びPES層からなる多層容器が得られる。この容器は高い透明性を得ることが可能であり、かつガスバリア性に極めて優れる。従って、酸素の存在により劣化しやすい内容物、例えば、食品、医薬品等の容器として有用である。特にビール等の飲料の容器として極めて有用である。

- 5      また、本発明の別の好適な実施態様の一つは、変性EVOH(C)からなる層及びポリプロピレン層をそれぞれ少なくとも1層含む多層容器である。本発明に用いられるポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレンの他に、エチレン等の他のオレフィン化合物とのランダム又はブロック共重合体等が使用できる。これらの中でも、成形品の透明性、外観という観点からはエチレン系との共重合体が
- 10    好ましい。また、ポリプロピレンのメルトインデックスは0.1~100g/10分(230℃、2160g荷重下)が好ましく、0.2~50g/10分がより好ましく、0.5~20g/10分がさらに好ましい。

- 射出成形の条件としては、ポリプロピレンの熔融時の流動性、得られる容器の外観及び強度の観点から、ポリプロピレンの成形温度は180~250℃の範囲
- 15    内であることが好ましく、200~250℃であることがより好ましい。上記ポリプロピレンからなる層及び変性EVOH(C)からなる層を有する多層バリソンを製造する製造条件、及び当該多層バリソンを延伸ブロー成形する際の製造条件は、上述の、PESからなる層及び変性EVOH(C)からなる層を有する共射出成形ブロー成形容器を製造する場合と同様である。

- 20    上記のようにして得られる、ポリプロピレンからなる層及び変性EVOH(C)からなる層を有する本発明の共射出延伸ブロー成形容器は、保香性、耐有機溶剤性及び耐デラミ性に優れる。かかる多層容器は各種内容物を長期間にわたって保存するのに適しており、ホット充填が行われる紅茶等の各種飲料、食品、化粧品、血液サンプル等を保存する容器等として有用である。

25

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1～5及び比較例3、4において変性EVOH(C)を製造するために使用した押出機の構成の模式図である。

第2図は、実施例6～10において変性EVOH(C)を製造するために使用した押出機の構成の模式図である。

5 第3図は、実施例1で得られた変性EVOH(C)の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図である。

第4図は、モデル化合物の一つである、1-イソプロポキシ-2-トリフルオロアセトキシ-ブタンの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図である。

10 第5図は、モデル化合物の一つである、1-(1-イソプロポキシ-2-ブトキシ)-2-トリフルオロアセトキシ-ブタンの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図である。

第6図は、実施例4で得られた変性EVOH(C)の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図である。

15 第7図は、モデル化合物の一つである、1-イソプロポキシ-2,3-ジトリフルオロアセトキシ-プロパンの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図である。

第8図は、実施例6で得られた変性EVOH(C)の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図である。

第9図は、スキンパック包装体の製造工程の概略を示す図である。

20 第10図は、良好なリーディングエッジを有する有底バリソンの一部を表す概略図である。

第11図は、不良なリーディングエッジを有する有底バリソンの一部を表す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

25 以下、実施例にて本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例によって本発明は何ら限定されるものではない。EVOH(A)及び変性EVOH(C)

に関する分析は以下の方法に従って行った。

(1) EVOH (A) のエチレン含有量及びケン化度

重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒とした<sup>1</sup>H-NMR (核磁気共鳴) 測定 (日本電子社製「JNM-GX-500型」を使用) により得られたスペクトル  
5 から算出した。

(2) EVOH (A) の固有粘度

試料とする乾燥EVOH (A) からなる乾燥ペレット0.20gを精秤し、これを含水フェノール (水/フェノール=15/85:重量比) 40mlに60℃にて3~4時間加熱溶解させ、温度30℃にて、オストワルド型粘度計にて測定  
10 し (t<sub>0</sub>=90秒)、下式により固有粘度 [η] を求めた。

$$[\eta] = (2 \times (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))^{1/2} / C \quad (L/g)$$

$$\eta_{sp} = t / t_0 - 1 \quad (\text{specific viscosity})$$

$$\eta_{rel} = t / t_0 \quad (\text{relative viscosity})$$

C ; EVOH濃度 (g/L)

15 t<sub>0</sub> : ブランク (含水フェノール) が粘度計を通過する時間

t : サンプルを溶解させた含水フェノール溶液が粘度計を通過する時間

(3) EVOH (A) 中の酢酸の含有量の定量

試料とするEVOH (A) の乾燥ペレット20gをイオン交換水100mlに投入し、95℃で6時間加熱抽出した。抽出液をフェノールフタレインを指示薬  
20 として、1/50規定のNaOHで中和滴定し、酢酸の含有量を定量した。

(4) EVOH (A) 及び変性EVOH (C) 中のNaイオン、Kイオン、Mgイオン及びCaイオンの定量

試料とするEVOH (A) 又は変性EVOH (C) の乾燥ペレット10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水  
25 溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Na、K、Mg、Caイオンの量を定量した。カラムは、(株) 横河電機製のICS-C25を使用し、溶



離液は5.0 mMの酒石酸と1.0 mMの2,6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液及び塩化カルシウム水溶液で作成した検量線を用いた。

- 5 (5) EVOH (A) 及び変性EVOH (C) 中のリン酸イオン及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンの定量

試料とするEVOH (A) 又は変性EVOH (C) の乾燥ペレット10 gを0.01規定の塩酸水溶液50 mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオン及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンの量を定量した。カラムは、(株) 横河電機製のICS-A23を使用し、溶離液は2.5 mMの炭酸ナトリウムと1.0 mMの炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸二水素ナトリウム水溶液及びトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム水溶液で作成した検量線を用いた。

- 15 (6) 変性EVOH (C) 中の亜鉛イオン及びイットリウムイオンの定量

試料とする変性EVOH (C) 乾燥ペレット10 gを0.01規定の塩酸水溶液50 mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をICP発光分析により分析した。装置はパーキンエルマー社のOptima 4300 DVを用いた。測定波長は亜鉛イオンの測定においては206.20 nmを、イットリウムイオンの測定においては360.07 nmをそれぞれ用いた。なお、定量に際しては市販の亜鉛標準液及びイットリウム標準液をそれぞれ使用して作成した検量線を用いた。

- (7) EVOH (A) 及び変性EVOH (C) の融点

EVOH (A) 及び変性EVOH (C) の融点は、セイコー電子工業(株) 製示差走査熱量計(DSC) RDC220/SSC5200H型を用い、JIS K 7121に基づいて測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。

## 実施例 1

- エチレン含有量 32 モル%、ケン化度 99.6%、固有粘度 0.0882 L/g のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる含水ペレット（含水率：13
- 5 0%（ドライベース））100 重量部を、酢酸 0.1 g/L、リン酸二水素カリウム 0.044 g/L を含有する水溶液 370 重量部に、25℃で6時間浸漬・攪拌した。得られたペレットを105℃で20時間乾燥し、乾燥EVOHペレットを得た。前記乾燥EVOHペレットのカリウム含有量は8 ppm（金属元素換算）、酢酸含有量は53 ppm、リン酸化合物含有量は20 ppm（リン酸根換
- 10 算値）であり、アルカリ土類金属塩含有量は0 ppmであった。また、前記乾燥ペレットのMFRは8 g/10分（190℃、2160 g荷重下）であった。このようにして得られたEVOHを、EVOH（A）として用いた。また、分子量500以下の一価エポキシ化合物（B）としては、1,2-エポキシブタンを使用した。
- 15 東芝機械社製TEM-35BS押出機（37 mmφ、L/D=52.5）を使用し、第1図に示すようにスクリー構成及びベント及び圧入口を設置した。バレルC1を水冷し、バレルC2～C3を200℃、バレルC4～C15を240℃に設定し、スクリー回転数400 rpmで運転した。C1の樹脂フィード口から上記EVOH（A）を11 kg/hrの割合でフィードし、熔融した後、ベ
- 20 ント1から水及び酸素を除去し、C9の圧入口から1,2-エポキシブタンを2.5 kg/hrの割合でフィードした（フィード時の圧力：6 MPa）。その後、ベント2から未反応の1,2-エポキシブタンを除去し、変性EVOH（C）を得た。得られた変性EVOH（C）のMFRは、2.5 g/10分（190℃、2160 g荷重下）で、融点は141℃であった。
- 25 こうして得られた、1,2-エポキシブタンで変性された変性EVOH（C）の化学構造については、以下の手順に従って変性EVOH（C）をトリフルオロ

アセチル化した後にNMR測定を行うことによって求めた。このとき、下記のモデル化合物を合成し、それらモデル化合物のNMR測定チャートと対比することによって、変性EVOH (C) 中のNMR測定チャート中のピークを帰属した。

(1) 変性EVOH (C) のトリフルオロアセチル化及びNMR測定

- 5     上記作製した変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) を粒子径0.2 mm以下に粉碎後、この粉末1 gを100 mlナスフラスコに入れ、塩化メチレン20 g及び無水トリフルオロ酢酸10 gを添加し、室温で攪拌した。攪拌開始から1時間後、ポリマーは完全に溶解した。ポリマーが完全に溶解してからさらに1時間攪拌した後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去した。得られたトリフルオロアセチル化された変性エチレンービニルアルコール共重合体(C) を2 g/Lの濃度で重クロロホルムと無水トリフルオロ酢酸の混合溶媒（重クロロホルム／無水トリフルオロ酢酸＝2／1（重量比））に溶解し、テトラメチルシランを内部標準として500 MHz  $^1\text{H}$ -NMRを測定した。得られたNMR測定チャートを第3図に示す。
- 10

- 15     (2) 1-イソプロポキシ-2-ブタノール及び1-(1-イソプロポキシ-2-ブトキシ)-2-ブタノールの合成

- 攪拌機及び冷却器を備えた1 Lセパラブルフラスコにイソプロパノール180 g及びエポキシブタン216 g仕込み、窒素置換後、ナトリウム1.6 gを添加し、16時間還流を行った。これにリン酸5 gを添加後、減圧蒸留により、1-イソプロポキシ-2-ブタノール（沸点：100℃／120 mmHg）及び1-(1-イソプロポキシ-2-ブトキシ)-2-ブタノール（沸点：105℃／50 mmHg）を分留して得た。こうして得られた1-イソプロポキシ-2-ブタノールは、EVOHの水酸基に1, 2-エポキシブタンが1分子反応した時のモデル化合物であり、1-(1-イソプロポキシ-2-ブトキシ)-2-ブタノールは、EVOHの水酸基に1, 2-エポキシブタンが2分子以上反応した時のモデル化合物である。
- 20
- 25

(3) 1-イソプロポキシ-2-トリフルオロアセトキシ-ブタンの合成及びNMR測定

上記作製した1-イソプロポキシ-2-ブタノール530mg及び塩化メチレン5gを20mLナスフラスコに仕込んだ後、無水トリフルオロ酢酸1.7gを  
5 添加した。室温で1時間攪拌後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去した。得られた1-イソプロポキシ-2-トリフルオロアセトキシ-ブタンについて重クロロホルムと無水トリフルオロ酢酸の混合溶媒（重クロロホルム／無水トリフルオロ酢酸＝2／1（重量比））を溶媒とし、500MHz  $^1\text{H}$ -NMRを測定した。得られたNMR測定チャートを第4図に示す。

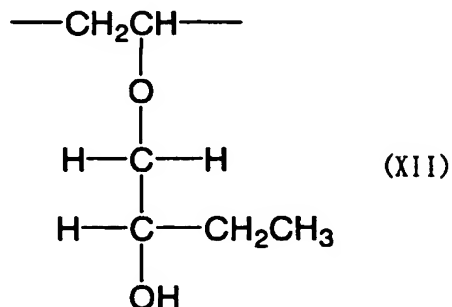
10 (4) 1-(1-イソプロポキシ-2-ブトキシ)-2-トリフルオロアセトキシ-ブタンの合成及びNMR測定

上記作製した1-(1-イソプロポキシ-2-ブトキシ)-2-ブタノール820mg及び塩化メチレン5gを20mLナスフラスコに仕込んだ後、無水トリフルオロ酢酸1.7gを添加した。室温で1時間攪拌後、ロータリーエバポレー  
15 ターにより溶媒を除去した。得られた、1-イソプロポキシ-2-トリフルオロアセトキシ-ブタンについて重クロロホルムと無水トリフルオロ酢酸の混合溶媒（重クロロホルム／無水トリフルオロ酢酸＝2／1（重量比））を溶媒とし、500MHz  $^1\text{H}$ -NMRを測定した。得られたNMR測定チャートを第5図に示す。

(5) NMR測定チャートの解析

20 第4図から明らかなように、1-イソプロポキシ-2-トリフルオロアセトキシ-ブタンの $^1\text{H}$ -NMRでは、 $\delta$ 0.8～1.1ppmにメチルプロトンに由来するシグナルが1つ存在していた。そして、第5図から明らかなように、1-(1-イソプロポキシ-2-ブトキシ)-2-トリフルオロアセトキシ-ブタンの $^1\text{H}$ -NMRでは、 $\delta$ 0.8～1.1ppmにメチルプロトンに由来するシグナルが  
25 2つ存在していた。一方、第3図に示すように、本実施例1で作製された変性EVOH(C)は、 $\delta$ 0.8～1.1ppmにメチルプロトンに由来するシグナル

が1つ存在しており、本実施例1で得られた変性EVOH(C)は、下記構造単位(XII)を有していることが明らかであった。



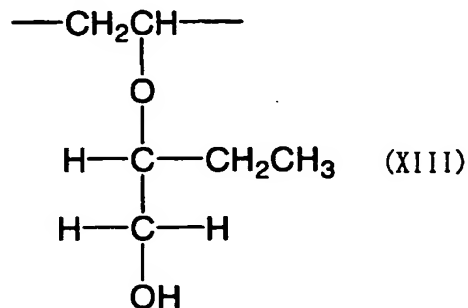
1, 2-エポキシブタンで変性された変性EVOH(C)中の化学構造について、以下の各構造単位の含有量を求めた。

w : エチレン含有量 (モル%)

x : 未変性のビニルアルコール単位の含有量 (モル%)

y : 上記式(XII)で表される構造単位 (モル%)

z : 下記式(XIII)で表される構造単位 (モル%)



上記w~zの間で、下記式(1)~(4)で示される関係が成り立つ。

$$4w + 2x + 4y + 4z = A \quad (1)$$

$$3y + 2z = B \quad (2)$$

$$2z = C \quad (3)$$

$$x + y = D \quad (4)$$

ただし、上記式(1)~(4)中、A~Dは、それぞれ変性EVOH(C)の

$^1\text{H}$ -NMR測定における下記範囲のシグナルの積分値である。

A :  $\delta$  1. 1 ~ 2. 4 p p m のシグナルの積分値

B :  $\delta$  3. 1 ~ 3. 8 p p m のシグナルの積分値

C :  $\delta$  4. 1 ~ 4. 5 p p m のシグナルの積分値

5 D :  $\delta$  4. 8 ~ 5. 5 p p m のシグナルの積分値

上記式 (1) ~ (4) から、変性EVOH (C) のエチレン含有量が以下のよう  
に求められる。

変性EVOH (C) のエチレン含有量 (モル%)

$$= \{ w / (w + x + y + z) \} \times 100$$

10 
$$= \{ (3A - 2B - 4C - 6D) / (3A - 2B + 2C + 6D) \} \times 100$$

同様に、変性EVOH (C) の構造単位 (I) の含有量が以下のように求めら  
れる。

変性EVOH (C) の構造単位 (I) の含有量 (モル%)

$$= \{ (y + z) / (w + x + y + z) \} \times 100$$

15 
$$= \{ (4B + 2C) / (3A - 2B + 2C + 6D) \} \times 100$$

実施例1で作製した変性EVOH (C) のエチレン含有量は32モル%であり、  
構造単位 (I) の含有量は4.8モル%であった。

こうして得られた変性EVOH (C) を用いて、40 $\phi$ 押出機 (プラスチック  
20 工学研究所製PLABOR GT-40-A) とTダイからなる製膜機を用いて、  
下記押出条件で製膜し、厚み25 $\mu\text{m}$ の単層フィルムを得た。

形式 : 単軸押出機 (ノンベントタイプ)

L/D : 24

口径 : 40 mm $\phi$

25 スクリュー : 一条フルフライトタイプ、表面窒化鋼

スクリュー回転数 : 40 r p m

ダイス： 550 mm幅コートハンガーダイ

リップ間隙： 0.3 mm

シリンダー、ダイ温度設定：

C1/C2/C3/アダプター/ダイ

5 = 180/200/210/210/210 (°C)

上記作成した単層フィルムを用いて、以下に示す方法に従って、酸素透過速度、炭酸ガス透過速度、ヤング率、引張降伏点強度、引張破断伸度及びヘイズを測定し、耐屈曲性試験を行った。

#### (1) 酸素透過速度の測定

- 10 上記作成した単層フィルムを、20°C-65%RHで5日間調湿した。前記の調湿済みの単層フィルムのサンプルを2枚使用して、モダンコントロール社製 MOCON OX-TRAN 2/20型を用い、20°C-65%RH条件下で JIS K 7126 (等圧法) に記載の方法に準じて、酸素透過速度を測定し、その平均値を求めた。酸素透過速度は  $2.5 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$
- 15 mであり、良好なガスバリア性を示した。

#### (2) 炭酸ガス透過速度の測定

- 上記作成した単層フィルムを、20°C-65%RHで5日間調湿した。上記の調湿済みの2枚のサンプルを使用して、モダンコントロール社製 MOCON PERMA-TRAN C-IV型を用い、20°C-65%RH条件下で JIS
- 20 K 7126 (等圧法) に記載の方法に準じて、炭酸ガス透過速度を測定し、その平均値を求めた。炭酸ガス透過速度は  $11 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  mであり、良好なガスバリア性を示した。

#### (3) ヤング率の測定

- 上記作製した単層フィルムを23°C、50%RHの雰囲気下で7日間調湿した
- 25 のち、15 mm巾の短冊状の切片を作成した。該フィルムサンプルを用い、島津製作所製オートグラフ AGS-H型にて、チャック間隔50 mm、引張速度5 m

m/minの条件でヤング率の測定を行った。測定は各10サンプルについて行い、その平均値を求めた。ヤング率は46 kgf/mm<sup>2</sup>であった。

#### (4) 引張降伏点強度及び引張破断伸度の測定

- 上記作製した単層フィルムを23℃、50%RHの雰囲気下で7日間調湿した  
5 のち、15mm巾の短冊状の切片を作成した。該フィルムサンプルを用い、島津製作所製オートグラフAGS-H型にて、チャック間隔5.0mm、引張速度500mm/minの条件で引張降伏点強度及び引張破断伸度の測定を行った。測定は各10サンプルについて行い、その平均値を求めた。引張降伏点強度及び引張破断伸度はそれぞれ、5.3 kgf/mm<sup>2</sup>及び278%であった。

#### 10 (5) ヘイズの測定

上記作成した単層フィルムを用いて、日本精密光学(株)製積分式H.T.Rメーターを使用し、JIS D8741に準じてヘイズの測定を行った。ヘイズは0.1%であり、極めて良好な透明性を示した。

#### (6) 耐屈曲性の評価

- 15 21cm×30cmにカットされた、上記作製した単層フィルムを50枚作製し、それぞれのフィルムを20℃-65%RHで5日間調湿した後、ASTM F392-74に準じて、理学工業(株)製ゲルボフレックステスターを使用し、屈曲回数50回、75回、100回、125回、150回、175回、200回、225回、250回、300回屈曲させた後、ピンホール数を測定した。それ  
20 ぞれの屈曲回数において、測定を5回行い、その平均値をピンホール個数とした。屈曲回数(P)を横軸に、ピンホール数(N)を縦軸に取り、上記測定結果をプロットし、ピンホール数が1個の時の屈曲回数(Np1)を外挿により求め、有効数字2桁とした。その結果Np1は160回であり、極めて優れた耐屈曲性を示した。

- 25 次に、得られた変性EVOH(C)を用いて、下記3種5層共押出装置を用いて、下記共押出成形条件で多層シート(アイオノマー樹脂層/接着性樹脂層/変



性EVOH (C) 層/接着性樹脂層/アイオノマー樹脂層) を作製した。シート  
の構成は、両最外層のアイオノマー樹脂 (三井デュポンポリケミカル製「ハイミ  
ラン1652」) 層が各250  $\mu$ m、また接着性樹脂 (三井化学製「アドマーN  
F500」) 層が各30  $\mu$ m、さらに変性EVOH (C) 層が90  $\mu$ mである。

- 5 共押出成形条件は以下のとおりである。

層構成:

アイオノマー樹脂/接着性樹脂/変性EVOH (C) /接着性樹脂  
/アイオノマー樹脂

(厚み250/30/90/30/250:単位は $\mu$ m)

- 10 各樹脂の押出温度:

C1/C2/C3/ダイ=170/170/220/220 $^{\circ}$ C

各樹脂の押出機仕様:

アイオノマー樹脂;

32 $\phi$ 押出機 GT-32-A型 (株式会社プラスチック工学研究所製)

- 15 接着性樹脂;

25 $\phi$ 押出機 P25-18AC (大阪精機工作株式会社製)

変性EVOH (C);

20 $\phi$ 押出機 ラボ機ME型CO-EXT (株式会社東洋精機製)

Tダイ仕様:

- 20 300mm幅3種5層用 (株式会社プラスチック工学研究所製)

冷却ロールの温度: 50 $^{\circ}$ C

引き取り速度: 4m/分

得られた多層シートの延伸性を以下に示すようにして評価した。

(7) 延伸性の評価

- 25 上記作成した多層シートを東洋精機製パンタグラフ式二軸延伸装置にかけ、6  
0 $^{\circ}$ Cで4 $\times$ 4倍の延伸倍率において同時二軸延伸を行った。

延伸後のフィルム外観を以下の評価基準により評価した。

判定：基準

A：ムラ及び局部的偏肉なし。

B：微少なムラはあるが局部的偏肉なし。

5 C：微少なムラ及び微少な局部的偏肉があるが、実用には耐えうる。

D：大きなムラ及び大きな局部的偏肉あり。

E：フィルムに破れが生じた。

本実施例の延伸後のフィルムにはムラ及び局部的偏肉はなく、判定はAであった。

10 変性EVOH（C）の物性等に関しては表1に、フィルムの評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

#### 実施例2

実施例1において、C1の樹脂フィード口からのEVOH（A）のフィード量  
15 を16kg/hrとし、C9の圧入口からの1，2-エポキシブタンのフィード量を1.2kg/hrにした以外は、実施例1と同様な条件で押出を行い、MFR=3g/10分（190℃、2160g荷重下）、構造単位（I）の含有量が3モル%の変性EVOH（C）を得た。

こうして得られた変性EVOH（C）を用いて、実施例1と同様にして単層フ  
20 ィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度、炭酸ガス透過速度、ヤング率、引張降伏点強度、引張破断伸度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性EVOH（C）の物性等に関しては表1に、フィルムの評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

#### 25 実施例3

実施例1において、C1の樹脂フィード口からのEVOH（A）のフィード量

を 16 kg/hr とし、C9 の圧入口から 1, 2-エポキシブタンの替わりに分子量 500 以下の一価エポキシ化合物 (B) としてエポキシプロパンを 2.4 kg/hr の割合でフィードした以外は実施例 1 と同様な条件で押出を行い、MFR = 2.8 g/10 分 (190℃、2160 g 荷重下)、構造単位 (I) の含有量が 5 モル% の変性 EVOH (C) を得た。

こうして得られた変性 EVOH (C) を用いて、実施例 1 と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度、炭酸ガス透過速度、ヤング率、引張降伏点強度、引張破断伸度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性 EVOH (C) の物性等に関しては表 1 に、フィルムの評価結果等については表 2 にそれぞれまとめて示した。

#### 実施例 4

実施例 1 において、C1 の樹脂フィード口からの EVOH (A) のフィード量を 15 kg/hr とし、C9 の圧入口から 1, 2-エポキシブタンの替わりに分子量 500 以下の一価エポキシ化合物 (B) としてグリシドールを 2.5 kg/hr の割合でフィードした以外は実施例 1 と同様な条件で押出を行い、MFR = 1.8 g/10 分 (190℃、2160 g 荷重下) の変性 EVOH (C) を得た。

こうして得られた、グリシドールで変性された変性 EVOH (C) の化学構造については、以下の手順に従って変性 EVOH (C) をトリフルオロアセチル化した後に NMR 測定を行うことによって求めた。このとき、下記のモデル化合物を合成し、それらモデル化合物の NMR 測定チャートと対比することによって、変性 EVOH (C) 中の NMR 測定チャート中のピークを帰属した。

##### (1) 変性 EVOH (C) のトリフルオロアセチル化及び NMR 測定

上記作製した変性エチレン-ビニルアルコール共重合体 (C) を粒子径 0.2 mm 以下に粉碎後、この粉末 1 g を 100 ml ナスフラスコに入れ、塩化メチレン 20 g 及び無水トリフルオロ酢酸 10 g を添加し、室温で攪拌した。攪拌開始

から1時間後、ポリマーは完全に溶解した。ポリマーが完全に溶解してからさらに1時間攪拌した後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去した。得られたトリフルオロアセチル化された変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)を2 g/Lの濃度で重クロロホルムと無水トリフルオロ酢酸の混合溶媒（重クロ  
5 ロホルム/無水トリフルオロ酢酸=2/1（重量比））に溶解し、テトラメチルシランを内部標準として500 MHz  $^1\text{H}$ -NMRを測定した。得られたNMR測定チャートを第6図に示す。

### （2）3-イソプロポキシ-1, 2-プロパンジオールの合成

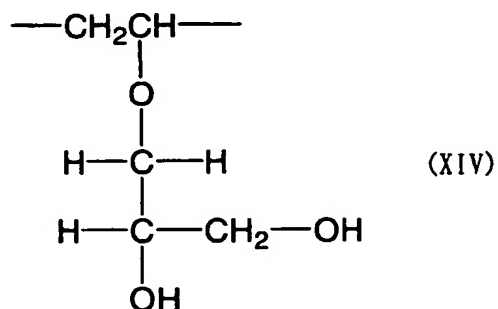
攪拌機及び冷却器付き3 Lセパラブルにイソプロパノール1200 gを仕込み、  
10 ナトリウム4.6 gを添加し、80℃に加熱して溶解させた。ナトリウムを完全に溶解させた後、80℃でグリシドール300 gを1時間かけて滴下した。滴下  
が終了してから、3時間攪拌を行った後、攪拌を止め室温に冷却した。この際、  
上層と下層に分離した。上層を分離し、エバポレーターにより濃縮した。さらに、  
減圧蒸留により3-イソプロポキシ-1, 2-プロパンジオールを得た（沸点6  
15 0℃/2 mmHg）。こうして得られた3-イソプロポキシ-1, 2-プロパン  
ジオールは、EVOHの水酸基にグリシドールが1分子反応した時のモデル化合  
物である。

### （3）1-イソプロポキシ-2, 3-ジトリフルオロアセトキシプロパンの合成及びNMR測定

20 上記作製した3-イソプロポキシ-1, 2-プロパンジオール270 mg及び  
塩化メチレン5 gを20 mlナスフラスコに仕込んだ後、無水トリフルオロ酢酸  
1.7 gを添加した。室温で1時間攪拌後、ロータリーエバポレーターにより溶  
媒を除去した。得られた、1-イソプロポキシ-2, 3-ジトリフルオロアセト  
キシプロパンについて重クロロホルムと無水トリフルオロ酢酸の混合溶媒（重  
25 クロロホルム/無水トリフルオロ酢酸=2/1（重量比））を溶媒とし、500  
MHz  $^1\text{H}$ -NMRを測定した。得られたNMR測定チャートを第7図に示す。

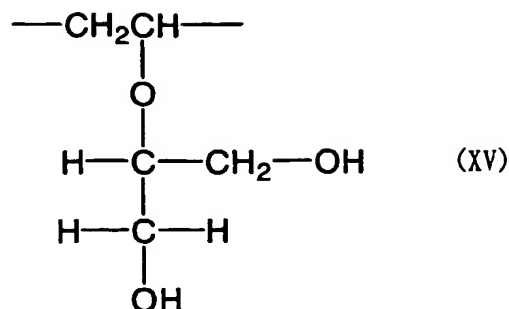
## (4) NMR測定チャートの解析

- 第6図及び第7図を対比すれば明らかなように、モデル化合物である1-イソプロポキシ-2,3-ジトリフルオロアセトキシ-プロパンと、本実施例4で作製した変性EVOH(C)の<sup>1</sup>H-NMRは、いずれもδ 3.5～3.9 ppm、
- 5 4.5～4.8 ppm及び5.3～5.5 ppmに共通する特徴的なシグナルを有していた。また、δ 3.5～3.9 ppmのシグナルの積分値と、δ 4.5～4.8 ppmのシグナルの積分値との比は、モデル化合物である1-イソプロポキシ-2,3-ジトリフルオロアセトキシ-プロパンと、本実施例4で作製した変性EVOH(C)とを比較した場合、いずれも約3:2であり、極めて良い一
- 10 致を示した。以上のことから、本実施例4で得られた変性EVOH(C)は、下記構造単位(XIV)を有していることが明らかであった。



グリシドールで変性された変性EVOH(C)中の化学構造について、以下の各構造単位の含有量を求めた。

- 15 w : エチレン含有量 (モル%)
- x : 未変性のビニルアルコール単位の含有量 (モル%)
- y : 上記式(XIV)で表される構造単位 (モル%)
- z : 下記式(XV)で表される構造単位 (モル%)



上記w～zの間で、下記式(5)～(8)で示される関係が成り立つ。

$$4w + 2x + 2y + 2z = A \quad (5)$$

$$4z = B \quad (6)$$

$$2y = C \quad (7)$$

$$x + y = D \quad (8)$$

ただし、上記式(5)～(8)中、A～Dは、それぞれ変性EVOH(C)の<sup>1</sup>H-NMR測定における下記範囲のシグナルの積分値である。

A: δ 1.1～2.4 ppmのシグナルの積分値

10 B: δ 4.2～4.5 ppmのシグナルの積分値

C: δ 4.5～4.8 ppmのシグナルの積分値

D: δ 4.8～5.6 ppmのシグナルの積分値

上記式(5)～(8)から、変性EVOH(C)のエチレン含有量が以下のよう  
うに求められる。

15 変性EVOH(C)のエチレン含有量(モル%)

$$= \{ w / (w + x + y + z) \} \times 100$$

$$= \{ (2A - B - 4D) / (2A + B + 4D) \} \times 100$$

同様に、変性EVOH(C)の構造単位(I)の含有量が以下のように求めら  
れる。

20 変性EVOH(C)の構造単位(I)の含有量(モル%)

$$= \{ (y + z) / (w + x + y + z) \} \times 100$$

$$= \{ (2B + 4C) / (2A + B + 4D) \} \times 100$$

実施例4で作製した変性EVOH(C)のエチレン含有量は32モル%であり、構造単位(I)の含有量は5モル%であった。

こうして得られた変性EVOH(C)を用いて、実施例1と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度、炭酸ガス透過速度、ヤング率、引張降伏点強度、引張破断伸度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性EVOH(C)の物性等に関しては表1に、フィルムの評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

#### 10 実施例5

エチレン含有量44モル%、ケン化度99.6%、固有粘度0.0855 L/gのエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる含水ペレット(含水率:130%(ドライベース))100重量部を、酢酸0.12 g/L、リン酸二水素カリウム0.044 g/Lを含有する水溶液370重量部に、25℃で6時間浸漬・攪拌した。得られたペレットを105℃で20時間乾燥し、乾燥EVOHペレットを得た。前記乾燥EVOHペレットのカリウム含有量は8 ppm(金属元素換算)、酢酸含有量は62 ppm、リン酸化合物含有量は20 ppm(リン酸根換算値)であり、アルカリ土類金属塩含有量は0 ppmであった。また、前記乾燥ペレットのMFRは12 g/10分(190℃、2160 g荷重下)であった。

このようにして得られたEVOHを、EVOH(A)として用いた。また、エポキシ化合物(B)としてグリシドールを用いた。

東芝機械社製TEM-35BS押出機(37mmφ、L/D=52.5)を使用し、第1図に示すようにスクリー構成及びベント及び圧入口を設置した。バレルC1を水冷し、バレルC2~C3を200℃、バレルC4~C15を240℃に設定し、スクリー回転数400 rpmで運転した。C1の樹脂フィード口から上記EVOH(A)を15 kg/hrの割合でフィードし、溶融した後、ベン

ト 1 から水及び酸素を除去し、C 9 の圧入口からグリシドールを 2.5 kg/h  
r の割合でフィードした（フィード時の圧力：7 MPa）。その後、ベント 2 から未反応のグリシドールを除去し、MFR=1.6 g/10 分（190℃、2160 g 荷重下）、構造単位（I）の含有量が 6 モル%の変性 EVOH（C）から  
5 なる変性 EVOH（C）を得た。

こうして得られた変性 EVOH（C）を用いて、実施例 1 と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度、炭酸ガス透過速度、ヤング率、引張降伏点強度、引張破断伸度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性 EVOH（C）の物性等に関しては表 1 に、フィルムの評価結果等について  
10 については表 2 にそれぞれまとめて示した。

#### 実施例 6

亜鉛アセチルアセトナート水和物 28 重量部を、1,2-ジメトキシエタン  
957 重量部と混合し、混合溶液を得た。得られた前記混合液に、攪拌しながら  
15 トリフルオロメタンスルホン酸 15 重量部を添加し、触媒（D）を含む溶液を得た。すなわち、亜鉛アセチルアセトナート水和物 1 モルに対して、トリフルオロメタンスルホン酸 1 モルを混合した溶液を調製した。

エチレン含有量 32 モル%、ケン化度 99.6%、固有粘度 0.0882 L/g のエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる含水ペレット（含水率：13  
20 0%（ドライベース））100 重量部を、酢酸 0.1 g/L、リン酸二水素カリウム 0.044 g/L を含有する水溶液 370 重量部に、25℃で 6 時間浸漬・攪拌した。得られたペレットを 105℃で 20 時間乾燥し、乾燥 EVOH ペレットを得た。前記乾燥 EVOH ペレットのカリウム含有量は 8 ppm（金属元素換算）、酢酸含有量は 53 ppm、リン酸化合物含有量は 20 ppm（リン酸根換算値）  
25 であり、アルカリ土類金属塩（Mg 塩又は Ca 塩）含有量は 0 ppm であった。また、前記乾燥ペレットの MFR は 8 g/10 分（190℃、2160 g 荷重下）



であった。このようにして得られたEVOHを、EVOH(A)として用いた。  
また、分子量500以下の一価エポキシ化合物(B)としてエポキシプロパンを用いた。

東芝機械社製TEM-35BS押出機(37mmφ、L/D=52.5)を使用し、第2図に示すようにスクリー構成及びベント及び圧入口を設置した。バレルC1を水冷し、バレルC2~C15を200℃に設定し、スクリー回転数250rpmで運転した。C1の樹脂フィード口から上記EVOH(A)を11kg/hrの割合で添加し、ベント1を内圧60mmHgに減圧し、C8の圧入口1からエポキシプロパンが1.5kg/hrの割合で、また上記の方法で作製した触媒(D)溶液が0.22kg/hrの割合で添加されるように、両者を混合してからフィードした(フィード時の圧力:3MPa)。次いで、ベント2から、常圧で未反応のエポキシプロパンを除去した後、触媒失活剤(E)として、エチレンジアミン四酢酸三ナトリウム三水合物8.2重量%水溶液を、C13の圧入口2から0.11kg/hrの割合で添加した。

上記熔融混練操作における、一価エポキシ化合物(B)の混合割合は、EVOH(A)100重量部に対して13.6重量部であった。EVOH(A)の重量に対する金属イオンのモル数で $2\mu\text{mol/g}$ の触媒(D)が添加された。触媒(D)に含まれる金属イオンのモル数に対する触媒失活剤(E)のモル数の比(E/D)は1であった。

ベント3を内圧20mmHgに減圧し、水分を除去して、変性EVOH(C)を得た。得られた変性EVOH(C)のMFRは $7\text{g}/10\text{分}$ (190℃、2160g荷重下)であり、融点は132℃であった。また、亜鉛イオン含有量は120ppm( $1.9\mu\text{mol/g}$ )であり、アルカリ金属塩含有量は金属元素換算で138ppm( $5.9\mu\text{mol/g}$ ) [ナトリウム:130ppm( $5.7\mu\text{mol/g}$ )、カリウム:8ppm( $0.2\mu\text{mol/g}$ )]であり、トリフルオロメタンスルホン酸イオンの含有量は280ppm( $1.9\mu\text{mol/g}$ )であ

った。アルカリ金属イオンの含有量は、トリフルオロメタンスルホン酸イオンの含有量の3.1倍（モル比）であった。

- こうして得られた、エポキシプロパンで変性された変性EVOH（C）の化学構造については、以下の手順に従って変性EVOH（C）をトリフルオロアセチル化した後にNMR測定を行うことによって求めた。

- 上記作製した変性EVOH（C）を粒子径0.2mm以下に粉碎した後、この粉末1gを100mlナスフラスコに入れ、塩化メチレン20g及び無水トリフルオロ酢酸10gを添加し、室温で攪拌した。攪拌開始から1時間後、前記変性EVOH（C）は完全に溶解した。前記変性EVOH（C）が完全に溶解してからさらに1時間攪拌した後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去した。得られたトリフルオロアセチル化された変性EVOH（C）を2g/Lの濃度で重クロロホルムと無水トリフルオロ酢酸の混合溶媒（重クロロホルム/無水トリフルオロ酢酸=2/1（重量比））に溶解し、テトラメチルシランを内部標準として500MHz  $^1\text{H}$ -NMRを測定した。NMR測定チャートを第8図に示す。

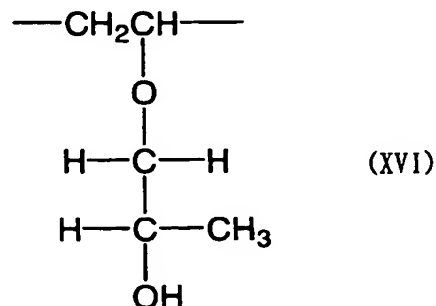
- エポキシプロパン変性された変性EVOH（C）中の化学構造について、以下の各構造単位の含有量を求めた。

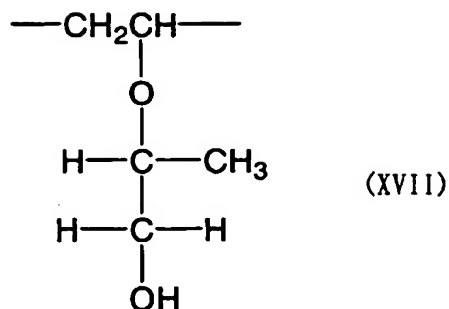
w：エチレン含有量（モル％）

x：未変性のビニルアルコール単位の含有量（モル％）

y：下記式（XVI）で表される構造単位（モル％）

- z：下記式（XVII）で表される構造単位（モル％）





上記w～zの間で、下記式(9)～(12)で示される関係が成り立つ。

$$4w + 2x + 5y + 5z = A \quad (9)$$

$$3y + 2z = B \quad (10)$$

$$2z = C \quad (11)$$

$$x + y = D \quad (12)$$

ただし、上記式(9)～(12)中、A～Dは、それぞれ変性EVOH(C)の<sup>1</sup>H-NMR測定における下記範囲のシグナルの積分値である。

A: δ 1.1～2.5 ppmのシグナルの積分値

10 B: δ 3.1～4 ppmのシグナルの積分値

C: δ 4.1～4.6 ppmのシグナルの積分値

D: δ 4.8～5.6 ppmのシグナルの積分値

上記式(9)～(12)から、変性EVOH(C)のエチレン含有量が以下のよう求められる。

15 変性EVOH(C)のエチレン含有量(モル%)

$$= \{w / (w + x + y + z)\} \times 100$$

$$= \{(2A - 2B - 3C - 4D) / (2A - 2B + C + 4D)\} \times 100$$

同様に、変性EVOH(C)の構造単位(I)の含有量が以下のように求められる。

20 変性EVOH(C)の構造単位(I)の含有量(モル%)

$$= \{(y + z) / (w + x + y + z)\} \times 100$$

$$= \{(8B + 4C) / (6A - 6B + 3C + 12D)\} \times 100$$

本実施例6で作製した変性EVOH(C)のエチレン含有量は32モル%であり、構造単位(I)の含有量は5.5モル%であった。

こうして得られた変性EVOH(C)を用いて、実施例1と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性EVOH(C)の物性等に関しては表1に、フィルムの評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

#### 実施例7

エチレン含量44モル%、ケン化度99.8%、固有粘度0.096 L/g、MFR=5 g/10分(190℃、2160 g荷重下)のEVOH〔酢酸含有量53 ppm、ナトリウム含有量1 ppm(金属元素換算)、カリウム含有量8 ppm(金属元素換算)、リン酸化合物含有量20 ppm(リン酸根換算値)〕のペレット5 kgをポリエチレン製袋に入れた。そして、酢酸亜鉛二水和物27.44 g(0.125 mol)及びトリフルオロメタンスルホン酸15 g(0.1 mol)を水500 gに溶解させて水溶液を調製し、前記水溶液を袋の中のEVOHに添加した。以上のようにして触媒溶液が添加されたEVOHを、時々、振り混ぜながら袋の口を閉じた状態で90℃で5時間加熱し、EVOHに触媒溶液を含ませた。得られたEVOHを、90℃で真空乾燥することにより、亜鉛イオンを含む触媒(D)を含有するEVOHを得た。

EVOH(A)として、エチレン含量44モル%、ケン化度99.8%、MFR=5 g/10分(190℃、2160 g荷重下)のEVOH〔酢酸含有量53 ppm、ナトリウム含有量1 ppm(金属元素換算)、カリウム含有量8 ppm(金属元素換算)、リン酸化合物含有量20 ppm(リン酸根換算値)〕のEVOH90重量部に、前記亜鉛イオンを含む触媒(D)を含有するEVOH10重量部をドライブレンドしたものをを用いた。また、分子量500以下の一価エポキシ化合

物 (B) として 1, 2-エポキシブタンを用いた。

東芝機械社製 TEM-35BS 押出機 (37mm $\phi$ 、L/D=52.5) を使用し、第 2 図に示すようにスクリュ構成及びベント及び圧入口を設置した。バレル C1 を水冷し、バレル C2~C3 を 200℃、C4~C15 を 220℃ に設定し、スクリュ回転数 200 rpm で運転した。C1 の樹脂フィード口から、  
5      ドライブレンドされた混合物からなり触媒 (D) を含有する上記 EVOH (A) を 11 kg/h r の割合でフィードし、ベント 1 を内圧 60 mmHg に減圧し、C8 の圧入口 1 からエポキシブタンを 2.5 kg/h r の割合でフィードした (フィード時の圧力: 3.5 MPa)。ベント 2 を内圧 200 mmHg に減圧し、未反  
10      応のエポキシブタンを除去し、C13 の圧入口 2 から 0.14 kg/h r の割合でエチレンジアミン 4 酢酸 3 ナトリウム 3 水和物 8.2 重量% 水溶液を添加した。

上記溶融混練操作における、一価エポキシ化合物 (B) の混合割合は、EVOH (A) 100 重量部に対して 22.7 重量部であった。EVOH (A) の重量に対する金属イオンのモル数で 2.5  $\mu\text{mol/g}$  の触媒 (D) が添加された。  
15      触媒 (D) に含まれる金属イオンのモル数に対する触媒失活剤 (E) のモル数の比 (E/D) は 1 であった。

ベント 3 を内圧 20 mmHg に減圧し、水分を除去して、変性 EVOH (C) を得た。前記変性 EVOH (C) の MFR は 5 g/10 分 (190℃、2160 g 荷重下) であり、融点は 109℃ であった。また、亜鉛イオン含有量は 150 ppm (2.3  $\mu\text{mol/g}$ ) であり、アルカリ金属塩含有量は金属元素換算で  
20      168 ppm (7.1  $\mu\text{mol/g}$ ) [ナトリウム: 160 ppm (6.9  $\mu\text{mol/g}$ )、カリウム: 8 ppm (0.2  $\mu\text{mol/g}$ )] であり、トリフルオロメタンスルホン酸イオンの含有量は 270 ppm (1.8  $\mu\text{mol/g}$ ) であった。アルカリ金属イオンの含有量は、トリフルオロメタンスルホン酸イオンの含有量  
25      の 3.9 倍 (モル比) であった。

こうして得られた変性 EVOH (C) のエチレン含有量は 44 モル% であり、

構造単位 (I) の含有量は7モル%であった。

こうして得られた変性EVOH (C) を用いて、実施例1と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性EVOH (C) の物性等に関しては表1に、フィルム  
5 の評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

#### 実施例8

実施例7において、酢酸亜鉛二水和物27.44g (0.125mol) の代わりに、酢酸イットリウム4水和物42.26g (0.125mol) を用い、  
10 その他は同様な操作を行い、イットリウムイオンを含む触媒を含有するEVOHを得た。

実施例7において、上記方法で作製したイットリウムイオンを含む触媒を含有するEVOHを用いた以外は、実施例7と同様にして変性EVOH (C) を得た。  
このとき、一価エポキシ化合物 (B) の混合割合は、EVOH (A) 100重量  
15 部に対して22.7重量部であった。EVOH (A) の重量に対する金属イオンのモル数で2.5  $\mu\text{mol/g}$  の触媒 (D) が添加された。触媒 (D) に含まれる金属イオンのモル数に対する触媒失活剤 (E) のモル数の比 (E/D) は1であった。

前記変性EVOH (C) のMFRは6g/10分 (190℃、2160g荷重  
20 下) であり、融点は147℃であった。また、イットリウムイオン含有量は210ppm (2.4  $\mu\text{mol/g}$ ) であり、アルカリ金属塩含有量は金属元素換算で178ppm (7.5  $\mu\text{mol/g}$ ) [ナトリウム: 170ppm (7.3  $\mu\text{mol/g}$ )、カリウム: 8ppm (0.2  $\mu\text{mol/g}$ )] であり、トリフルオロメタンスルホン酸イオンの含有量は290ppm (1.9  $\mu\text{mol/g}$ ) であつた。  
25 た。アルカリ金属イオンの含有量は、トリフルオロメタンスルホン酸イオンの含有量の3.9倍 (モル比) であった。また、前記変性EVOH (C) のエチレン

含有量は44モル%であり、構造単位(I)の含有量は2.3モル%であった。

こうして得られた変性EVOH(C)を用いて、実施例1と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性EVOH(C)の物性等に関しては表1に、フィルム  
5 の評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

#### 実施例9

実施例6において、触媒(D)溶液及び触媒失活剤(E)水溶液のフィードを止めた以外は、実施例6と同様に実施して、変性EVOH(C)を得た。前記変性EVOH(C)のMFRは3.7g/10分(190℃、2160g荷重下)  
10 であり、亜鉛イオン含有量は0ppmであり、アルカリ金属塩含有量は金属元素換算で8ppm(すべてカリウム)であり、トリフルオロメタンスルホン酸イオンの含有量は0ppmであった。得られた変性EVOH(C)のエチレン含有量は32モル%であり、構造単位(I)の含有量は1.8モル%だった。

15 こうして得られた変性EVOH(C)を用いて、実施例1と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性EVOH(C)の物性等に関しては表1に、フィルムの評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

#### 20 実施例10

実施例7において、触媒(D)及び触媒失活剤(E)を用いなかった以外は、実施例7と同様に実施して、変性EVOH(C)を得た。前記変性EVOH(C)のMFRは1.8g/10分(190℃、2160g荷重下)であり、亜鉛イオン含有量は0ppmであり、アルカリ金属塩含有量(金属元素換算値)は15ppm(ナトリウム:5ppm、カリウム:10ppm)であり、トリフルオロメ  
25 タンスルホン酸イオンの含有量は0ppmであった。得られた変性EVOH(C)

のエチレン含有量は44モル%であり、構造単位(I)の含有量は1.5モル%だった。

こうして得られた変性EVOH(C)を用いて、実施例1と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性EVOH(C)の物性等に関しては表1に、フィルムの評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

#### 比較例1

エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6%、固有粘度0.0959L/gのEVOHからなる含水ペレット(含水率:130%(ドライベース))100重量部を、酢酸0.1g/L、リン酸二水素カリウム0.044g/Lを含有する水溶液370重量部に、25℃で6時間浸漬・攪拌した。得られたペレットを105℃で20時間乾燥し、乾燥EVOHペレットを得た。前記乾燥EVOHペレットのカリウム含有量は8ppm(金属元素換算)、酢酸含有量は53ppm、リン酸化合物含有量は20ppm(リン酸根換算値)であり、アルカリ土類金属塩含有量は0ppmであった。また、前記乾燥ペレットのMFRは4.5g/10分(190℃、2160g荷重下)であった。

実施例1で使用した変性EVOH(C)の替わりに上記未変性のEVOH(A)を用いた以外は、実施例1と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度、炭酸ガス透過速度、ヤング率、引張降伏点強度、引張破断伸度及びヘイズを測定し、延伸性を評価した。

また、耐屈曲性については以下のようにして評価した。上記未変性のEVOH(A)ペレットを使い、40φ押出機とTダイからなる製膜機を用いて、押出温度180~210℃、Tダイ温度210℃で製膜し、厚み25μmのフィルムを得た。続いて、21cm×30cmにカットされた、上記作製したEVOHからなる単層フィルムを40枚作製し、それぞれのフィルムを20℃-65%RHで



5 日間調湿した後、ASTM F 392-74に準じて、理学工業（株）製ゲルボフレックステスターを使用し、屈曲回数25回、30回、35回、40回、50回、60回、80回及び100回屈曲させた後、ピンホール数を測定した。それぞれの屈曲回数において、測定を5回行い、その平均値をピンホール個数とした。屈曲回数（P）を横軸に、ピンホール数（N）を縦軸に取り、上記測定結果をプロットし、ピンホール数が1個の時の屈曲回数（N<sub>p1</sub>）を外挿により求めた。本比較例のフィルムのN<sub>p1</sub>は34回であった。

EVOH（A）の物性等に関しては表1に、フィルムの評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

10

#### 比較例2

エチレン含有量44モル%、ケン化度99.6%、固有粘度0.0948L/gのEVOHからなる含水ペレット（含水率：130%（ドライベース））100重量部を、酢酸0.12g/L、リン酸二水素カリウム0.044g/Lを含有する水溶液370重量部に、25℃で6時間浸漬・攪拌した。得られたペレットを105℃で20時間乾燥し、乾燥EVOHペレットを得た。前記乾燥EVOHペレットのカリウム含有量は8ppm（金属元素換算）、酢酸含有量は62ppm、リン酸化合物含有量は20ppm（リン酸根換算値）であり、アルカリ土類金属塩含有量は0ppmであった。また、前記乾燥ペレットのMFRは5.5g/10分（190℃、2160g荷重下）であった。

20

実施例1で使用した変性EVOH（C）の代わりに上記未変性のEVOH（A）を用いた以外は、実施例1と同様にして単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度、炭酸ガス透過速度、ヤング率、引張降伏点強度、引張破断伸度及びヘイズを測定し、延伸性を評価した。また、比較例1と同様にして耐屈曲性を評価した。EVOH（A）の物性等に関しては表1に、フィルムの評価結果等については表2にそれぞれまとめて示した。

25

## 比較例 3

実施例 1 において、C 1 の樹脂フィード口からの EVOH (A) のフィード量を 15 kg/hr とし、C 9 の圧入口からエポキシブタンの代わりにビスフェノール A ジグリシジルエーテル (東京化成製) を 120 g/hr の割合でフィードした以外は実施例 1 と同様な条件で押出を行い、MFR = 2.5 g/10 分 (190℃、2160 g 荷重下) の、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルによって変性された EVOH からなる変性 EVOH (C) を得た。

こうして得られた変性 EVOH (C) を用いて、実施例 1 と同様に単層フィルム及び多層フィルムを製造し、酸素透過速度、炭酸ガス透過速度、ヤング率、引張降伏点強度、引張破断伸度及びヘイズを測定し、耐屈曲性及び延伸性を評価した。変性 EVOH (C) の物性等に関しては表 1 に、フィルムの評価結果等については表 2 にそれぞれまとめて示した。

## 15 比較例 4

比較例 3 において、C 9 の圧入口からフィードするビスフェノール A ジグリシジルエーテルの割合を、600 g/hr にした以外は比較例 3 と同様な条件で押出を行った。しかしながら、反応中に押出機内で樹脂がゲル化し、押出ができなくなった。

表1

	変性EVOH(C)の製造方法					変性EVOH(C)の性質 *1)			
	EVOH(A) のMFR (g/10分)	エポキシ化合物 (B)	(B)の配合量 *2) (重量部)	触媒(D)の 金属イオン	熔融混練 温度 (°C)	エチレン 含有量 (モル%)	構造単位(I) 含有量 (モル%)	融点 (°C)	MFR (g/10分)
実施例1	8	1,2-エポキシブタン	22.7	無触媒	240	32	4.8	141	2.5
実施例2	8	1,2-エポキシブタン	7.5	無触媒	240	32	3	155	3
実施例3	8	エポキシプロパン	15.0	無触媒	240	32	5	135	2.8
実施例4	8	グリシドール	16.7	無触媒	240	32	5	135	1.8
実施例5	12	グリシドール	16.7	無触媒	240	44	6	127	1.6
実施例6	8	エポキシプロパン	13.6	亜鉛イオン	200	32	5.5	132	7
実施例7	5	1,2-エポキシブタン	22.7	亜鉛イオン	220	44	7	109	5
実施例8	5	1,2-エポキシブタン	22.7	トリウムイオン	220	44	2.3	147	6
実施例9	8	エポキシプロパン	13.6	無触媒	200	32	1.8	168	3.7
実施例10	5	1,2-エポキシブタン	22.7	無触媒	220	44	1.5	155	1.8
比較例1	4.5	エポキシ化合物(B)と熔融混練せず				32	0	183	4.5
比較例2	5.5	エポキシ化合物(B)と熔融混練せず				44	0	165	5.5
比較例3	8	*3)	0.8	無触媒	240	32	— *4)	—	2.5
比較例4	8	*3)	4.0	無触媒	240	変性EVOH(C)得られず			

\*1) 比較例1及び2についてはEVOH(A)の値を記す。

\*2) EVOH(A)100重量部に対するエポキシ化合物(B)の重量部。

\*3) ビスフェノールAジグリシルエーテル

\*4) 未測定

表2

	酸素 透過速度 *1)	炭酸ガス 透過速度 *1)	ヤング率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	引張降伏点 強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	引張破断 伸度 (%)	ヘイズ (%)	耐屈曲性 (Np1) *2)	延伸性
実施例1	2.5	11	46	5.3	278	0.1	160	A
実施例2	1	4.4	98	6.0	254	0.1	110	C
実施例3	1.2	5.4	53	5.5	283	0.1	150	A
実施例4	0.7	3.7	22	3.1	292	0.1	180	A
実施例5	2.7	13	15	3.4	336	0.1	220	A
実施例6	1.5	— *3)	—	—	—	0.1	160	A
実施例7	10	—	—	—	—	0.1	300	A
実施例8	3	—	—	—	—	0.1	120	B
実施例9	0.7	—	—	—	—	0.1	80	C
実施例10	2.7	—	—	—	—	0.1	90	C
比較例1	0.3	1.8	205	7.9	191	0.4	34	E
比較例2	1.5	6.2	145	7.0	224	0.3	47	E
比較例3	1	4.7	211	8.2	232	0.4	50	E

\*1) 単位: cc・20μm/m<sup>2</sup>・day・atm

\*2) Np1: ピンホールが1個開くまでの屈曲回数

\*3) 未測定

以上示したように、構造単位 (I) を含有する変性EVOH (C) (実施例1～10) は、未変性のEVOH (A) (比較例1、2) に比べて、酸素透過速度はある程度増加するものの、透明性、柔軟性、耐屈曲性及び延伸性が大きく改善されている。また、融点も低下していることからより低温での熔融成形が可能である。

- 5 一方、分子量500以下の一価エポキシ化合物 (B) の代わりに、多官能エポキシ化合物であるビスフェノールAジグリシジルエーテルを用いた比較例3では、上述の透明性、柔軟性、耐屈曲性及び延伸性の改善効果が得られなかった。

- 触媒 (D) を使用した実施例6～8では、200～220℃という比較的低温で熔融混練しても効率よくEVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) とを反応  
10 させることができ、構造単位 (I) の含有量の多い変性EVOH (C) を得ることができた。このとき、変性EVOH (C) のMFRは原料のEVOH (A) のMFRに比べてほとんど変化していない。EVOH (A) と一価エポキシ化合物 (B) との反応を促進させる効果は、イットリウムイオンを含有する触媒 (D) (実施例8) よりも亜鉛イオンを含有する触媒 (D) (実施例6及び7) の方が大  
15 きい。

- これに対し、200～220℃という比較的低温で熔融混練して触媒 (D) を使用しなかった実施例9及び10では、上記実施例6～8に比べると構造単位 (I) の含有量の少ない変性EVOH (C) しか得られなかった。また、触媒 (D) を使用しなかった実施例1～5、9及び10では、得られた変性EVOH (C)  
20 のMFRが、原料のEVOH (A) のMFRに比べて低下していた。

構造単位 (I) の含有量が多くなるほど、耐屈曲性、柔軟性及び延伸性が改善され、融点も低下することから、酸素透過速度とのバランスを考慮して用途ごとに適当な構造単位 (I) の含有量を設定することが可能である。

## 25 実施例11

直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) として日本ポリケム製「UE320」

- (190℃-2160gにおけるMFR=0.7g/10分)、接着性樹脂として三井化学製「アドマーNF500」(230℃-2160gにおけるMFR=1.8g/10分)を、バリア材として実施例1で作製した変性EVOH(C)を用いた。鈴木製工所製ブロー成形機TB-ST-6Pにて各樹脂の押出温度及びダイス温度を210℃に設定し、LLDPE/接着性樹脂/バリア材/接着性樹脂/LLDPEの層構成を有する3種5層バリソンを押し出し、15℃の金型内でブローし、20秒冷却して、多層ブロー成形物からなる500mLボトルを得た。前記ボトルの全層厚みは500μmであり、その層構成は、(内側)LLDPE/接着性樹脂/バリア材/接着性樹脂/LLDPE(外側)=210/20/30/20/220μmであった。ボトルは特に問題なく成形できた。また、ボトルの外観は良好であった。

#### 実施例12

- バリア材として実施例1で作製した変性EVOH(C)を用い、4種4層共押出装置を用いて、下記条件で多層フィルム(ナイロン6樹脂/バリア材/接着性樹脂/LLDPE樹脂)を作製した。フィルムの構成は、ナイロン6樹脂(宇部興産製「宇部ナイロン1022B」)が10μm、バリア材が20μm、接着性樹脂(三井化学製「アドマーNF500」)が10μm、LLDPE樹脂(三井化学製「ウルトゼックス3520L」)が60μmである。

- 共押出成形条件は以下のとおりである。

層構成：ナイロン6樹脂/バリア材/接着性樹脂/LLDPE樹脂

(厚み10/20/10/60：単位はμm)

ナイロン6樹脂の押出温度：

C1/C2/C3/C4=230/240/250/250℃

- 接着性樹脂の押出温度：

C1/C2/C3=170/170/220/220℃

バリア材の押出温度：

$$C1/C2/C3/C4 = 175/210/230/230^{\circ}\text{C}$$

LLDPE樹脂の押出温度：

$$C1/C2/C3 = 170/170/220/220^{\circ}\text{C}$$

- 5 アダプターの温度：250℃

ダイの温度：250℃

各樹脂の押出機、Tダイ仕様：

ナイロン6樹脂：

40φ押出機 UT-40-H型（株式会社プラスチック工学研究所製）

- 10 接着性樹脂：

40φ押出機 10VSE-40-22型（大阪精機工作株式会社製）

バリア材：

40φ押出機 VSVE-40-24型（大阪精機工作株式会社製）

LLDPE樹脂：

- 15 65φ押出機 20VS-65-22型（大阪精機工作株式会社製）

Tダイ：

650mm幅4種4層用（プラスチック工学研究所製）

冷却ロールの温度：30℃

引き取り速度：8m/分

- 20 熱成形機（ムルチバック社製R530）を用いて、LLDPE樹脂が容器の内層側となるように、得られた多層フィルムを熱成形することにより熱成形容器を得た。すなわち、金型温度100℃にて2秒間加熱し、金型形状（タテ：130mm、ヨコ：110mm、深さ：60mmの直方体形状）に圧縮空気（気圧5kgf/cm<sup>2</sup>）を用いて多層フィルムを成形し、熱成形容器を得た。
- 25 得られた熱成形容器の外観を目視にて観察したところ、ムラ及び局部的偏肉はなく均一に延伸されており、また透明性に優れており、外観についても良好だっ

た。

### 実施例 1 3

5     バリア材として実施例 1 で作製した変性 EVOH (C) を用い、3 種 5 層共押  
出装置を用いて、多層シート（ポリプロピレン樹脂／接着性樹脂／バリア材／接  
着性樹脂／ポリプロピレン樹脂）を作製した。フィルムの層構成は、内外層のポ  
リプロピレン樹脂（出光石油化学（株）製「出光ポリプロピレン E-203G」）  
が  $420\mu\text{m}$ 、接着性樹脂（三井化学製「アドマー QF551」）が各  $40\mu\text{m}$ 、  
中間層のバリア材が  $80\mu\text{m}$  であった。

10    得られた多層シートを熱成形機（浅野製作所製：真空圧空深絞り成形機 FX-  
0431-3 型）にて、シート温度を  $160^{\circ}\text{C}$  にして、圧縮空気（気圧  $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）により丸カップ形状（金型形状：上部  $75\text{mm}\phi$ 、下部  $60\text{mm}\phi$ 、  
深さ  $75\text{mm}$ 、絞り比  $S=1.0$ ）に熱成形することにより、熱成形容器を得た。  
成形条件を以下に示す。

15    ヒーター温度：  $400^{\circ}\text{C}$   
      プラグ        ：  $45\phi \times 65\text{mm}$   
      プラグ温度    ：  $150^{\circ}\text{C}$   
      金型温度     ：  $70^{\circ}\text{C}$

20    得られたカップ形状の熱成形容器の外観を目視にて観察したところ、ムラ及び  
局部的偏肉はなく均一に延伸されており、また透明性に優れており、外観につい  
ても良好だった。

### 実施例 1 4

25    バリア材として実施例 1 で作製した変性 EVOH (C) を用い、3 種 5 層共押  
出装置を用いて、多層シート（ポリスチレン樹脂／接着性樹脂／バリア材／接着  
性樹脂／ポリスチレン樹脂）を作製した。フィルムの層構成は、内外層のポリス



チレン樹脂層（出光石油化学株式会社製HIPS「出光スチロールET-61」）が $425\mu\text{m}$ 、接着性樹脂（東ソー（株）製「メルセンM-5420」）が各 $50\mu\text{m}$ 、中間層のバリア材が $50\mu\text{m}$ であった。

得られた多層シートを熱成形機（浅野製作所製：真空圧空深絞り成形機FX-0431-3型）にて、シート温度を $150^{\circ}\text{C}$ にして、圧縮空気（気圧 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）により丸カップ形状（金型形状：上部 $75\text{mm}\phi$ 、下部 $60\text{mm}\phi$ 、深さ $75\text{mm}$ 、絞り比 $S=1.0$ ）に熱成形することにより、熱成形容器を得た。成形条件を以下に示す。

ヒーター温度： $400^{\circ}\text{C}$

10 プラグ： $45\phi\times 65\text{mm}$

プラグ温度： $120^{\circ}\text{C}$

金型温度： $70^{\circ}\text{C}$

得られた熱成形容器の外観を目視にて観察したところ、クラック、ムラ及び局部的偏肉はなく均一に延伸されており、また透明性に優れており、外観について  
15 も良好だった。

#### 実施例15

バリア材として実施例1で作製した変性EVOH（C）を、接着性樹脂として無水マレイン酸変性ポリエチレン（三井化学製「アドマーNF500」）を、架  
20 橋性ポリオレフィンとして水架橋性ポリエチレン（住友ベークライト社製「モルデックスS-141」）をそれぞれ用いた。上記の樹脂をそれぞれ、多層パイプ製造用の共押出成形機（Leonard社製「M50/28D型」）に供給して、  
（外層）バリア材／接着性樹脂層／架橋性ポリオレフィン（内層）からなる外径  
 $20\text{mm}$ の多層パイプを製造した。得られた多層パイプにおける、外層／接着性  
25 樹脂層／内層の厚みはそれぞれ、 $100\mu\text{m}/50\mu\text{m}/1850\mu\text{m}$ であった。  
得られた多層パイプの内側に水蒸気（温度 $150^{\circ}\text{C}$ ；圧力 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ ）を3

分間通して内層を水架橋した後、この多層パイプの酸素バリア性を下記方法にて測定した。酸素バリア性は、溶存酸素の増加速度で評価した。溶存酸素の増加速度が小さい方が、酸素バリア性は良好である。

得られたパイプに、金属スズを充填した充填塔を用いて溶存酸素を除去した水を循環し、温度70℃で水中の溶存酸素の増加速度を20℃、65%RHの条件下にて測定した。ここで、増加速度 $\mu\text{g}/\text{リットル}\cdot\text{hr}$ とは、パイプ中の水1リットル当たり $\mu\text{g}/\text{hr}$ の速度で溶存酸素の増加があることを示す。即ち、パイプを含む装置全系の水の体積を $V1\text{cc}$ 、上記パイプ内の水の体積を $V2\text{cc}$ とし、単位時間当たりの装置内循環水の酸素濃度増加量を $B\mu\text{g}/\text{リットル}\cdot\text{hr}$ とした場合、上記の溶存酸素増加速度( $A\mu\text{g}/\text{リットル}\cdot\text{hr}$ )とは、 $A=B(V1/V2)$ で計算される値を示す。

得られた多層パイプの、溶存酸素の増加速度は、 $25\mu\text{g}/\text{リットル}\cdot\text{hr}$ であり、良好な酸素バリア性を示した。

#### 15 実施例 16

熱可塑性ポリウレタンエラストマーとしてポリエステル系熱可塑性ポリウレタン(株式会社クラレ製「クラミロンU-2190」)を、バリア材として実施例1で作製した変性EVOH(C)を、シーラント層としてエチレン-酢酸ビニル共重合体(三井デュポンポリケミカル製「エバフレックスEV-460」)70重量部及び無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体系接着性樹脂(三井化学製「アドマーVF500」)30重量部からなる樹脂組成物をそれぞれ用いた。

上記樹脂及び樹脂組成物をそれぞれ用いて、下記条件で共押出成形を行い、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(50 $\mu\text{m}$ )/バリア材(10 $\mu\text{m}$ )/シーラント材(30 $\mu\text{m}$ )の層構成を有する多層フィルムを得た。

共押出成形条件は以下のとおりである。

## 層構成：

熱可塑性ポリウレタンエラストマー／バリア材／シーラント層

(厚み 50 / 10 / 30 : 単位は  $\mu\text{m}$ )

熱可塑性ポリウレタンエラストマーの押出温度：

5     C1 / C2 / C3 = 195 / 200 / 200℃

バリア材の押出温度：

C1 / C2 / C3 = 175 / 210 / 210℃

シーラント材の押出温度：

C1 / C2 / C3 = 150 / 200 / 210℃

10     ダイの温度：210℃

各樹脂の押出機、Tダイ仕様：

熱可塑性ポリウレタンエラストマー：

20φ押出機   ラボ機ME型CO-EXT (株式会社東洋精機製)

バリア材：

15     25φ押出機   P25-18AC (大阪精機工作株式会社製)

シーラント材：

32φ押出機   GT-32-A型 (株式会社プラスチック工学研究所製)

Tダイ：

300mm幅3種3層用   (株式会社プラスチック工学研究所製)

20     冷却ロールの温度：50℃

引き取り速度：4m/分

上記作製した多層フィルムを、20℃-65%RHで5日間調湿した。上記の調湿済みの2枚のサンプルを使用して、モダンコントロール社製 MOCN

OX-TRAN2/20型を用い、20℃-65%RH条件下でJIS K71

25     26 (等圧法) に記載の方法に準じて、酸素透過速度を測定し、その平均値を求めた。本実施例の多層フィルムの酸素透過速度は、4.5cc/m<sup>2</sup>・day・

a t mだった。

次に該多層フィルムを用い、スキンバック包装適性を評価した。フタ材4として厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製「ルミラー#100」）に厚さ40 $\mu$ mのエチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム（積水フィルム西日本株式会社製「ラミロンSR-L10」）をドライラミネート法により張り合わせた2層フィルムの上に内容物（スライスハム）5を載置し、（エチレン-酢酸ビニル共重合体層をスライスハム側にする）、スキンバック包装テスト機（浅野製作所製：真空圧空深絞り成形機FX-0431-3型）を用いて、評価対象フィルムのスキンバック包装を行った（第9図参照）。

- 10 100℃に設定された予熱ヒーター1を用いてフィルムを予熱し、ついで90℃に保たれた上金型2（温調機材）にて前記多層フィルム3を真空成形した。つづいて上金型2及び下金型7を接合させ、真空用管8及び9から排気して金型内部を真空状態にした。金型内部が真空になった後、ヒートシーラーの置台10の上に設置されたヒートシーラー6を作動させ、スライスハムの周囲を円形にヒートシールする。この後、金型内部を大気圧に戻し、該評価対象フィルムが内容物であるスライスハムの表面に密着賦型されたスキンバックを得た。

- 成形されたスキンバック包装体について内容物の型添い性（内容物の潰れの度合い）と、しわの発生状況の2点について包装外観の評価を行なった。その結果、本実施例の多層フィルムからなるスキンバック包装体は、内容物の形状がほとんど変化しておらず、良好な型添い状態であった。また、しわもまったく発生しておらず良好な密着性を示した。

#### 実施例17

- 25 バリア材として実施例1で作製した変性EVOH（C）を用い、EVA樹脂として三井デュボンポリケミカル製「エバフレックスEV-340」を用い、接着性樹脂として三井化学製「アドマーVF-600」を用いた。上記のそれぞれの

樹脂を用いて、下記条件で3種5層共押出装置を使用してEVA樹脂／接着性樹脂／バリア材／接着性樹脂／EVA樹脂（＝300／50／50／50／300  $\mu\text{m}$ ）の層構成を有する多層シートを作製した。

共押出成形条件は以下のとおりである。

5 層構成：

EVA樹脂／接着性樹脂／バリア材／接着性樹脂／EVA樹脂

（厚み300／50／50／50／300：単位は $\mu\text{m}$ ）

各樹脂の押出温度：

C1／C2／C3／ダイ＝170／170／220／220℃

10 各樹脂の押出機、Tダイ仕様：

EVA樹脂：

32φ押出機 GT-32-A型（株式会社プラスチック工学研究所製）

接着性樹脂：

25φ押出機 P25-18AC（大阪精機工作株式会社製）

15 バリア材：

20φ押出機 ラボ機ME型CO-EXT（株式会社東洋精機製）

Tダイ：

300mm幅3種5層用（株式会社プラスチック工学研究所製）

冷却ロールの温度：50℃

20 引き取り速度：4m／分

上記作製した多層シートを東洋精機製パンタグラフ式二軸延伸機にかけ、70℃、延伸倍率3×3倍で同時二軸延伸を行い、多層延伸フィルムを得た。上記の多層シートは良好な延伸性を示し、延伸後、得られた多層延伸フィルムはクラック、ムラ、偏肉も少なく、外観（透明性、ゲル・ブツ）も良好であった。

25 上記作製した多層延伸フィルムを、20℃－100％RHで5日間調湿した。  
上記の調湿済みの2枚のサンプルを使用して、モダンコントロール社製 MOC

ON OX-TRAN 2/20型を用い、20℃-100%RH条件下でJISK 7126（等圧法）に記載の方法に準じて、酸素透過速度を測定し、その平均値を求めた。本実施例の多層延伸フィルムの酸素透過速度は、 $6.8 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であり、良好なガスバリア性を示した。

- 5      また上記作製した多層延伸フィルムを、熱収縮フィルムとして用いた場合の熱収縮性について、以下の方法にしたがって評価を行った。すなわち、上記多層延伸フィルムを、90℃の熱水中に1分間浸漬し、その面積収縮率を求めた。本実施例の多層延伸フィルムの面積収縮率は58%であり、良好な熱収縮性を示した。

#### 10    実施例 18

以下の方法にしたがって、熱可塑性ポリエステル樹脂を製造した。

- テレフタル酸100.000重量部及びエチレングリコール44.830重量部とからなるスラリーをつくり、これに二酸化ゲルマニウム0.010重量部、亜リン酸0.010重量部及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシド0.010重量部を加えた。このスラリーを加圧下（絶対圧 $2.5 \text{ Kg/cm}^2$ ）で250℃の温度に加熱して、エステル化率が95%になるまでエステル化反応を行って低重合体を製造した。続いて、得られた低重合体を、1mmHgの減圧下に、270℃の温度で前記の低重合体を熔融重縮合させて、極限粘度 $0.50 \text{ dl/g}$ のポリエステルを生成させた。得られたポリエステルをノズルからストランド
- 15      20      状に押出し、水冷した後、切断し、円柱状ペレット（直径約2.5mm、長さ 約2.5mm）にした。次いで、得られたポリエステルのペレットを160℃で5時間予備乾燥を行なって結晶化し、ポリエステルプレポリマーを得た。

- 得られたポリエステルプレポリマーの各構造単位の含有率をNMRで測定したところ、ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、及び副生したジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.9モル%、1.1モル%であった。また、末端カルボキシル基濃度及び融点を上
- 25

記方法で測定したところ、それぞれ $38\mu$ 当量/g及び $253^{\circ}\text{C}$ であった。次いで、得られたポリエステルプレポリマーを $160^{\circ}\text{C}$ で5時間予備乾燥を行なって結晶化した。

結晶化したポリエステルプレポリマーを、転動式真空固相重合装置を用い、0.

- 5 1 mmHg の減圧下に、 $220^{\circ}\text{C}$ で固相重合を10時間行って、高分子量化された熱可塑性ポリエステル樹脂を得た。

得られた熱可塑性ポリエステル樹脂の特性値は、以下の方法にしたがって測定した。

(1) ポリエステルにおける各構造単位の含有率

- 10 ポリエステルにおける各構造単位の含有率は、重水素化トリフルオロ酢酸を溶媒としたポリエステルの $^1\text{H-NMR}$  (核磁気共鳴) スペクトル (日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定) により測定した。

(2) ポリエステルの極限粘度

- 15 多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、フェノールとテトラクロルエタンの等重量混合溶媒中、 $30^{\circ}\text{C}$ で、ウペローデ型粘度計 (林製作所製「HRK-3型」) を用いて測定した。

(3) ポリエステルのガラス転移温度及び融点

- 20 多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、JIS K 7121 に準じて、示差熱分析法 (DSC) により、セイコー電子工業 (株) 製示差走査熱量計 (DSC) RDC 220/SSC 5200H型を用いて、 $280^{\circ}\text{C}$ の温度に試料を5分間保持した後、降温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で $30^{\circ}\text{C}$ の温度にし、さらに5分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいうガラス転移温度は、前記JISでいう中間点ガラス転移温度 ( $T_{mg}$ ) をいい、さらに、本発明でいう融点  
25 は、前記JISでいう融解ピーク温度 ( $T_{pm}$ ) をいう。

得られた熱可塑性ポリエステル樹脂におけるテレフタル酸単位、エチレングリ

コール単位、及びジエチレングリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.9モル%、1.1モル%であった。また、極限粘度、融点、ガラス転移温度はそれぞれ0.83dl/g、252℃、80℃であった。

実施例1で作製した変性EVOH(C)及び上記製法によって作製した熱可塑性ポリエステル(PES)を用いてKORTEC/HUSKY製共射出成形機(SL160型4個取り)を使用し、PES側射出機温度280℃、変性EVOH(C)側射出機温度210℃、PESと変性EVOH(C)とが合流するホットランナーブロック部270℃、射出金型コア温度10℃、射出金型キャビティー温度10℃で共射出成形を行い、PES/変性EVOH(C)/PESの2種3層のパリソンを成形した。

パリソンを目視で観察したところ、ストリークは認められず、パリソン口部における変性EVOH(C)層のリーディングエッジは良好な状態であった。

その後、CRUPP CORPOPLAST MASCHINENBAU製延伸ブロー成形機(LB01型530mL1個取り)を使用して、パリソンの表面温度を105℃に加熱し、延伸ブロー成形を行い、2種3層の多層共射出ブロー成形容器を得た。該ブロー成形容器を目視で観察したところ、ストリーク、気泡あるいはゲル物が認められず、良好な外観を有していた。得られた多層ブロー成形容器を用いて、容器のデラミ発生率、容器胴部のヘイズ及び容器の酸素透過速度を以下の方法に従って測定した。

(1) 多層容器のデラミ発生率：

成形で得られたボトル100本を、各々1本ごとに内容物として水を充填し、常圧下で密栓した後、60cmの高さからボトル胴部を水平にし、90°の角度を持った長さ20cm三角形の台の上に、台の角部がボトル胴部の中央に当たるように一回のみ自然落下させた。デラミを生じたボトルの本数から、下記式にしたがってデラミ発生率を算出した。

$$\text{デラミ発生率} = [(\text{デラミを生じたボトルの本数}) / 100] \times 100 \quad (\%)$$



(2) 多層容器のヘイズ（曇価）：

得られたボトル胴部中央を円周上に4分割した4箇所について、ASTM D 1003-61に準じて、ポイック積分球式光線透過率・全光線反射率計（村上海色技術研究所製「HR-100型」）を用いて各箇所における内部ヘイズを測定し、その平均値を採ってボトルのヘイズ（曇価）とした。

(3) 多層容器の酸素透過速度：

得られたボトルの形態のままで、20℃-65%RHに温湿度調整した後、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A）にて、容器1個当たりの酸素透過速度（cc/container・day・atm）を測定した。

上記評価結果を表3にまとめて示す。また、本パリソンを延伸ブロー成形して作成した容器について外観を観察したところ、ストリーク、気泡あるいはゲル物が認められず、良好な外観を有していた。

15 実施例19

変性EVOH（C）として、実施例2で作製した変性EVOH（C）を用いた以外は、実施例18と同様にして評価を行った。評価結果を表3に示す。

実施例20

20 変性EVOH（C）として、実施例3で作製した変性EVOH（C）を用いた以外は、実施例18と同様にして評価を行った。評価結果を表3に示す。

実施例21

25 変性EVOH（C）として、実施例4で作製した変性EVOH（C）を用いた以外は、実施例18と同様にして評価を行った。評価結果を表3に示す。

## 実施例 2 2

変性EVOH (C) として、実施例 5 で作製した変性EVOH (C) を用いた以外は、実施例 1 8 と同様にして評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

## 5 比較例 5

変性EVOH (C) の代わりに、未変性のエチレン含有量 3 2 モル%、ケン化度 9 9 . 6 %、固有粘度 0 . 0 9 5 9 L / g、MFR = 4 . 5 g / 1 0 分 (1 9 0 ℃、2 1 6 0 g 荷重下) のEVOHを用いた以外は、実施例 1 8 と同様にしてパリソンの成形性、容器のデラミ発生率、容器胴部のヘイズ及び容器の酸素透過速度の評価を行なった。評価結果を表 3 に示す。なお該EVOHのリン酸根含有量及びNa、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ 1 2 0 p p m、1 1 0 p p m、5 5 p p mであった。

## 比較例 6

15 変性EVOH (C) の代わりに、未変性のエチレン含有量 4 4 モル%、ケン化度 9 9 . 6 %、固有粘度 0 . 0 9 4 8 L / g、MFR = 5 . 5 g / 1 0 分 (1 9 0 ℃、2 1 6 0 g 荷重下) のEVOHを用いた以外は、実施例 1 8 と同様にして評価を行った。評価結果を表 3 に示す。なお該EVOHのリン酸根含有量及びNa、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ 3 5 p p m、1 0 5 p p m、  
20 5 p p mであった。

## 比較例 7

変性EVOH (C) の代わりに、未変性のエチレン含有量 3 2 モル%、ケン化度 9 9 . 8 %、MFR = 1 . 2 g / 1 0 分 (1 9 0 ℃、2 1 6 0 g 荷重下) のEVOH 1 0 0 重量部、及びエチレン含有量 3 2 モル%、ケン化度 9 7 . 0 %、MFR = 1 . 2 g / 1 0 分 (1 9 0 ℃、2 1 6 0 g 荷重下) のEVOH 1 0 0 重量  
25

部をドライブレンドし20mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した以外は、実施例18と同様にして評価を行った。評価結果を表3に示す。なお該EVOH組成物のリン酸根含有量及びNa、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90 ppm、75 ppm、45 ppmであった。

#### 比較例8

変性EVOH(C)の代わりに、未変性のエチレン含有量32モル%、ケン化度99.7%、MFR=4.0g/10分(190℃、2160g荷重下)のEVOH70重量部、及びエチレン含有量44モル%、ケン化度96.5%、MFR=5.1g/10分(190℃、2160g荷重下)のEVOH30重量部及びハイドルタルサイト化合物(共和化学工業製「DHT-4A」)0.016重量部をドライブレンドし20mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した以外は、実施例18と同様にして評価を行った。評価結果を表3に示す。なお該EVOH組成物のリン酸根含有量及びNa、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90 ppm、50 ppm、20 ppmであった。

表3

	中間層を構成するEVOH			パリソン 成形性 *1)	デラミ 発生率 (%)	ヘイズ (%)	酸素 透過速度 *2)
	エポキシ化合物 (B)	構造単位(I)含有量 (モル%)	エチレン含有量 (モル%)				
実施例18	1,2-エポキシブタン	4.8	32	○	5	2.7	0.019
実施例19	1,2-エポキシブタン	3	32	○	4	2.5	0.017
実施例20	エポキシプロパン	5	32	○	4	2.2	0.018
実施例21	クリジロール	5	32	○	0	2.8	0.022
実施例22	クリジロール	6	44	○	0	3.1	0.029
比較例5	未変性EVOH		32	×	95	2.5	0.011
比較例6	未変性EVOH		44	×	85	2.9	0.019
比較例7	低ケン化度EVOH7'レント'		32 *3)	○	10	2.7	0.030
比較例8	低ケン化度EVOH及びびハイトラルサイト'レント'		36 *3)	○	12	4.0	0.035

\*1) ○: 成形後のパリソンのリーディングエッジが良好

×: 成形後のパリソンのリーディングエッジが良好

\*2) 単位: cc/container·day·atm

\*3) 2種類のEVOHのエチレン含有量の平均値

実施例 18～22 に示されるように、本発明の変性 EVOH (C) を使用した共射出延伸ブロー成形容器は、パリソンの成形性、耐デラミ性、透明性及び酸素ガスバリア性に優れている。これに対し、未変性の EVOH を使用した比較例 5 及び 6 では、パリソンの成形性及び耐デラミ性が大きく劣る。また、低ケン化度の EVOH を配合した比較例 7 では、デラミ発生率及び酸素透過速度が増加する。さらに、低ケン化度の EVOH とハイドロタルサイトとを配合した比較例 8 では、デラミ発生率、ヘイズ及び酸素透過速度が増加する。

すなわち、本発明の共射出延伸ブロー成形容器は、接着性樹脂層を有せずとも、衝撃による層間のデラミを防止することができ、透明性、ガスバリア性に優れたものである。かかる容器は各種内容を長期間にわたって保存するのに適しており、炭酸飲料、ビール、ワイン等の各種飲料、食品、化粧品等の容器として有用である。

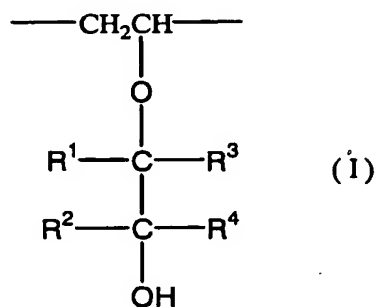
#### 産業上の利用可能性

15 本発明の変性 EVOH (C) は、バリア性、透明性、延伸性、柔軟性及び耐屈曲性に優れている。したがって、バリア材として好適に使用され、各種の用途に用いる事ができる。

好適な実施態様としては、組成物、フィルム、シート、パイプ、ホース、押出成形品、押出ブロー成形品、異型成形品、熱成形品、多層構造体、共押出フィルム、共押出シート、多層パイプ、多層ホース、共押出ブロー成形容器、共射出ブロー成形容器、延伸フィルム、熱収縮フィルム、壁紙、化粧版、フレキシブル包装材料、燃料パイプ、温水循環用パイプ、燃料ホースなどが挙げられる。

## 請求の範囲

1. 下記構造単位 (I) を 0.3～40 モル% 含有する、エチレン含有量 5～55 モル% の変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C)。



5

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は、水素原子、炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～10 の脂環式炭化水素基又は炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基を表す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は同じ基でも良いし、異なっても良い。また、 $\text{R}^3$  と  $\text{R}^4$  とは結合していても良い。また  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は水酸基、カルボキシル基又はハロゲン原子を有していても良い。)

10

2. 前記  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  がともに水素原子である請求項 1 記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C)。

3. 前記  $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  のうち、一方が炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基であり、他方が水素原子である請求項 2 記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C)。

15

4. 前記  $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  のうち、一方が  $(\text{CH}_2)_i\text{OH}$  で表される置換基 (ただし、 $i$  は 1～8 の整数) であり、他方が水素原子である請求項 2 記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C)。

5. 周期律表第 3～12 族に属する金属のイオンを 0.1～20  $\mu\text{mol/g}$  含有する請求項 1～4 のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C)。

20

6. スルホン酸イオンを含有する請求項5記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)。
7. アルカリ金属イオンの含有量がスルホン酸イオンの含有量の1～50倍(モル比)である請求項6記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)。
- 5 8. 20℃、65%RHにおける酸素透過速度が $100\text{ cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項1～7のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)。
9. 20℃、65%RHにおける炭酸ガス透過速度が $500\text{ cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項1～8のいずれか記載の変性エチレンー
- 10 ビニルアルコール共重合体(C)。
10. 23℃、50%RHにおける引張強伸度測定におけるヤング率が $140\text{ kgf}/\text{mm}^2$ 以下である請求項1～9のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)。
11. 23℃、50%RHにおける引張強伸度測定における引張降伏点強度が0.
- 15 5～7 $\text{ kgf}/\text{mm}^2$ であり、かつ引張破断伸度が150%以上である請求項1～10のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)。
12. エチレンービニルアルコール共重合体(A)と分子量500以下の一価エポキシ化合物(B)とを反応させることを特徴とする変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
- 20 13. エチレンービニルアルコール共重合体(A)100重量部と一価エポキシ化合物(B)1～50重量部とを反応させる請求項12記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
14. エチレンービニルアルコール共重合体(A)のエチレン含有量が5～55モル%で、ケン化度が90%以上である請求項12又は13記載の変性エチレ
- 25 ンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
15. エチレンービニルアルコール共重合体(A)のアルカリ金属塩の含有量が

金属元素換算で50 ppm以下である請求項12～14のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。

16. エチレンービニルアルコール共重合体(A)のアルカリ土類金属塩の含有量が金属元素換算で20 ppm以下である請求項12～15のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
17. 一価エポキシ化合物(B)が、炭素数2～8のエポキシ化合物である請求項12～16のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
18. エチレンービニルアルコール共重合体(A)と一価エポキシ化合物(B)との反応を、押出機内で行うことを特徴とする請求項12～17のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
19. 押出機内で熔融状態のエチレンービニルアルコール共重合体(A)に対して、一価エポキシ化合物(B)を添加する請求項18記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
20. エチレンービニルアルコール共重合体(A)と一価エポキシ化合物(B)とを、周期律表第3～12族に属する金属のイオンを含む触媒(D)の存在下に押出機内で熔融混練する請求項18又は19記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
21. 触媒(D)が、亜鉛イオンを含む請求項20記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
22. 触媒(D)が、スルホン酸イオンを含む請求項20又は21記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。
23. エチレンービニルアルコール共重合体(A)の重量に対する金属イオンのモル数で0.1～20  $\mu\text{mol/g}$ の触媒(D)を存在させる請求項20～22のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)の製造方法。



24. 熔融状態のエチレンービニルアルコール共重合体（A）に対して、一価エポキシ化合物（B）と触媒（D）の混合物を添加する請求項20～23のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法。

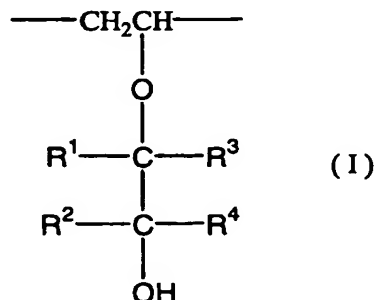
25. エチレンービニルアルコール共重合体（A）と一価エポキシ化合物（B）とを触媒（D）の存在下に熔融混練した後に、触媒失活剤（E）を添加して更に熔融混練する、請求項20～24のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法。

26. 触媒失活剤（E）がキレート化剤である請求項25記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法。

27. 触媒（D）に含まれる金属イオンのモル数に対する触媒失活剤（E）のモル数の比（E/D）が0.2～1.0である請求項25又は26記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法。

28. エチレンービニルアルコール共重合体（A）と一価エポキシ化合物（B）とを、触媒（D）の存在下に熔融混練し、未反応の一価エポキシ化合物（B）を除去した後に触媒失活剤（E）を添加する請求項25～27のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法。

29. 変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）が、下記構造単位（I）を0.3～40モル%含有する、エチレン含有量5～55モル%の変性エチレンービニルアルコール共重合体である請求項12～28のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）の製造方法。

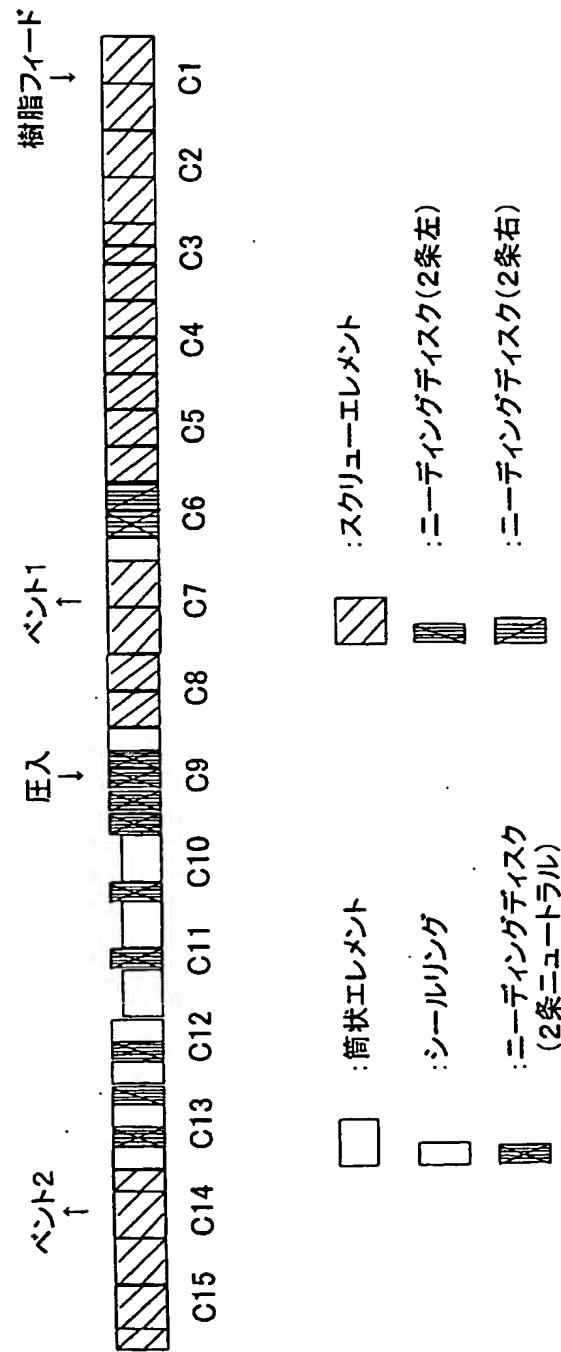


- (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は同じ基でも良いし、異なっても良い。また、 $R^3$ と $R^4$ とは結合していても良い。また $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は水酸基、
- 5 カルボキシル基又はハロゲン原子を有していても良い。)
30. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなるバリア材。
31. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなる組成物。
- 10 32. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなる押出成形品。
33. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなるフィルム又はシート。
34. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合
- 15 体(C)からなる延伸フィルム。
35. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなる熱成形品。
36. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなる熱収縮フィルム。
- 20 37. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなる壁紙又は化粧版。
38. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなるパイプ又はホース。
39. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合
- 25 体(C)からなる異形成品。
40. 請求項1～11のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合

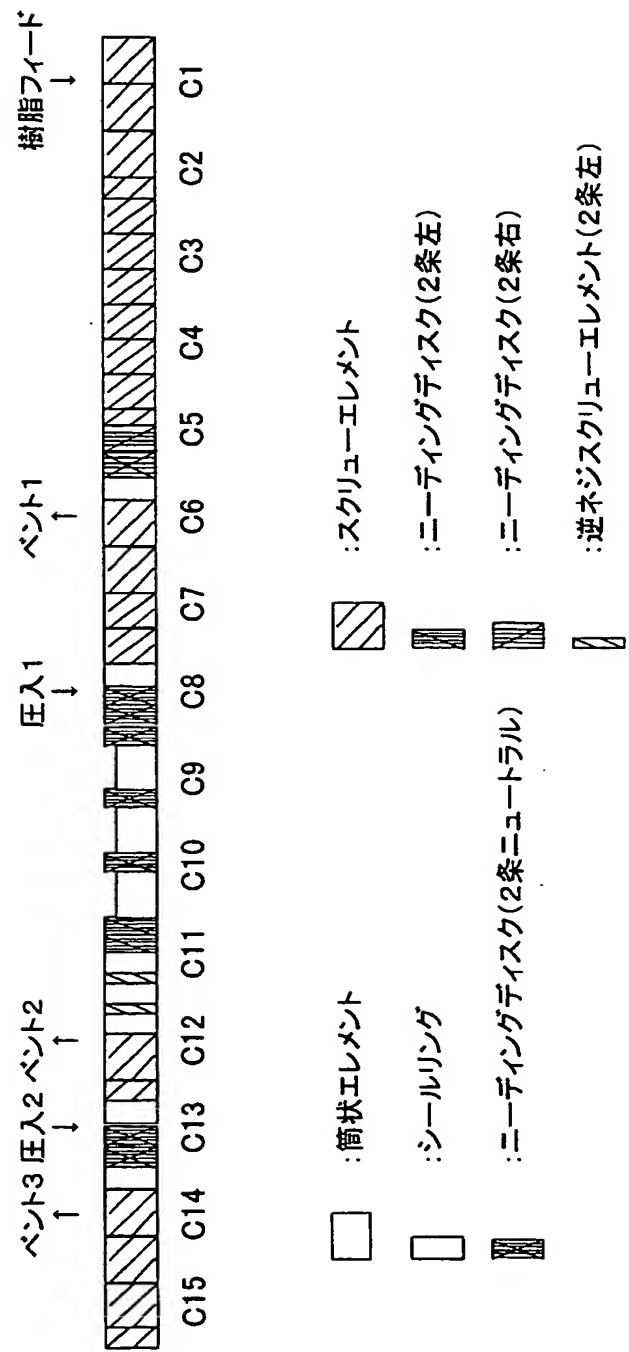
- 体（C）からなる押出ブロー成形品。
- 4 1. 請求項 1 ～ 1 1 のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなるフレキシブル包装材。
- 4 2. 請求項 1 ～ 1 1 のいずれか記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）と、前記変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）以外の樹脂とを積層してなる多層構造体。
- 5 4 3. 前記変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）以外の樹脂が、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル及びポリカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 2 記載の多層構造体。
- 10 4 4. 前記変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）以外の樹脂が、エラストマーである請求項 4 2 に記載の多層構造体。
- 4 5. 請求項 4 2 ～ 4 4 のいずれか記載の多層構造体からなる共押出フィルム又は共押出シート。
- 15 4 6. 請求項 4 2 ～ 4 4 のいずれか記載の多層構造体からなる多層パイプ。
- 4 7. 請求項 4 6 記載の多層パイプからなる燃料パイプ又は温水循環用パイプ。
- 4 8. 請求項 4 2 ～ 4 4 のいずれか記載の多層構造体からなる多層ホース。
- 4 9. 請求項 4 8 記載の多層ホースからなる燃料ホース。
- 5 0. 請求項 4 2 ～ 4 4 のいずれか記載の多層構造体からなる共押出ブロー成形容器。
- 20 5 1. 請求項 4 2 ～ 4 4 のいずれか記載の多層構造体からなる共射出ブロー成形容器。
- 5 2. 前記変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）以外の樹脂がポリエステル、ポリプロピレン及びポリエチレンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 1 記載の共射出ブロー成形容器。
- 25 5 3. 前記変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）以外の樹脂からなる

層が、変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなる層の両面に直接接触するように配置されてなる請求項 5 1 又は 5 2 記載の共射出ブロー成形容器。

第1図

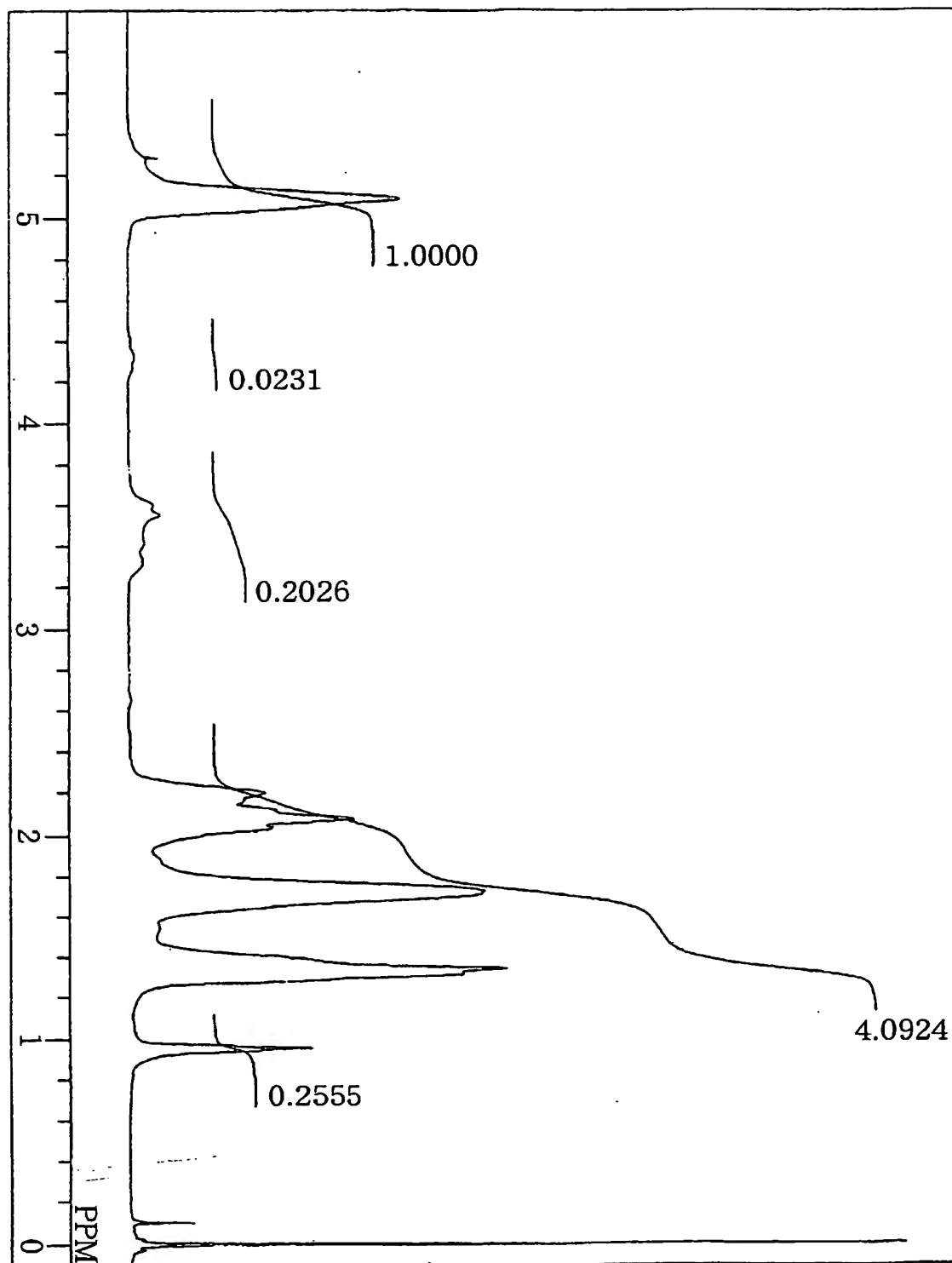


第2図



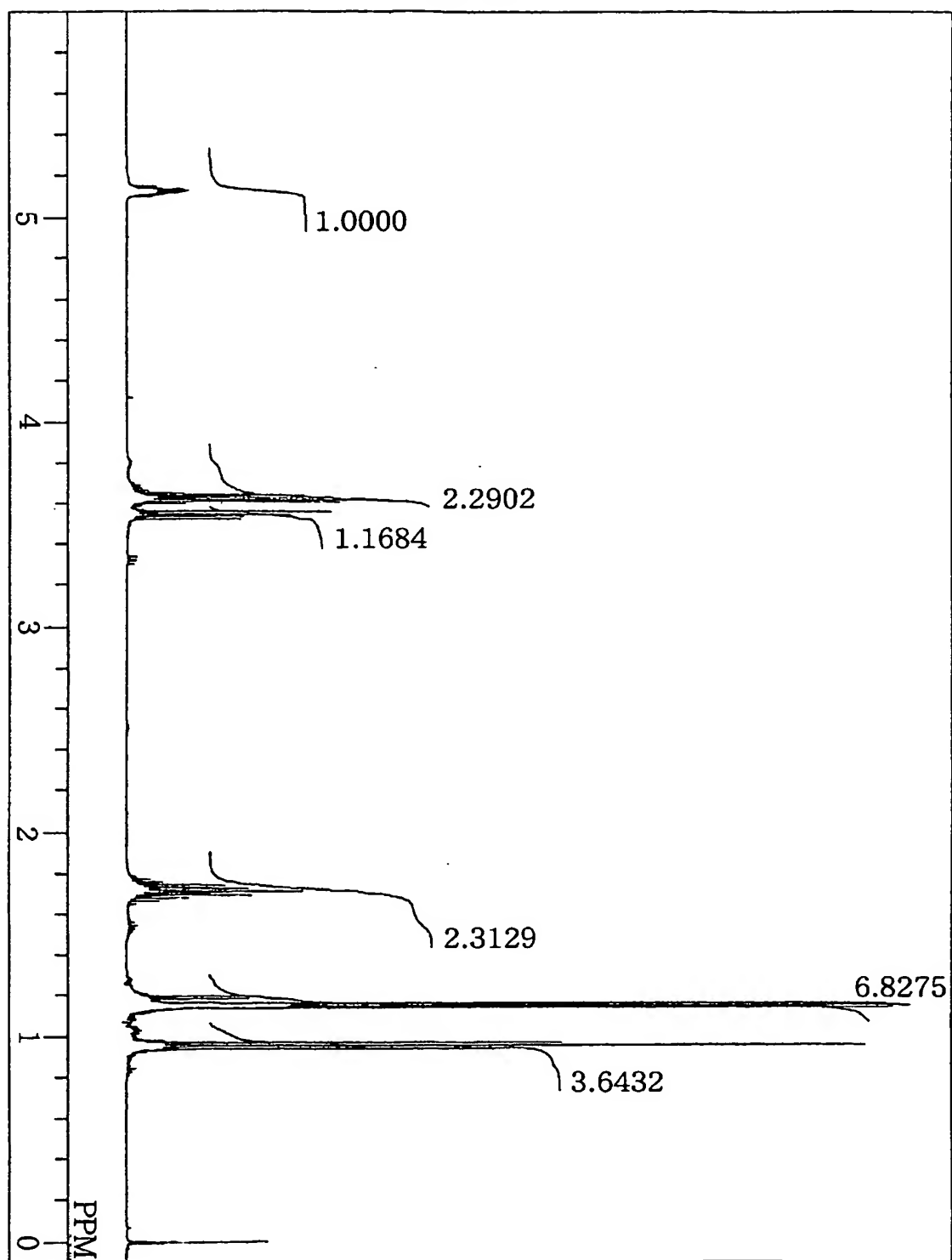
3 / 10

第3図



4 / 10

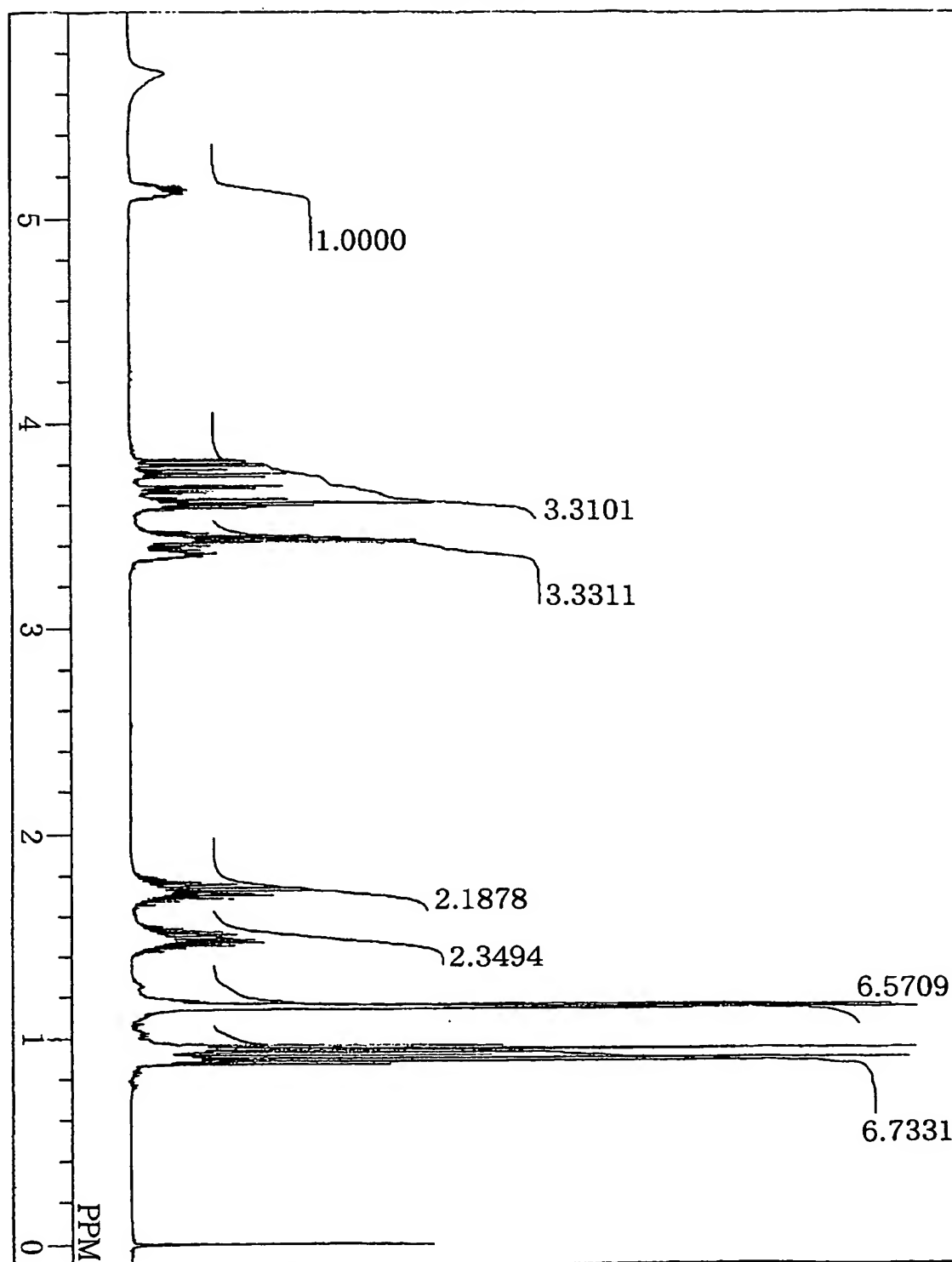
第4図





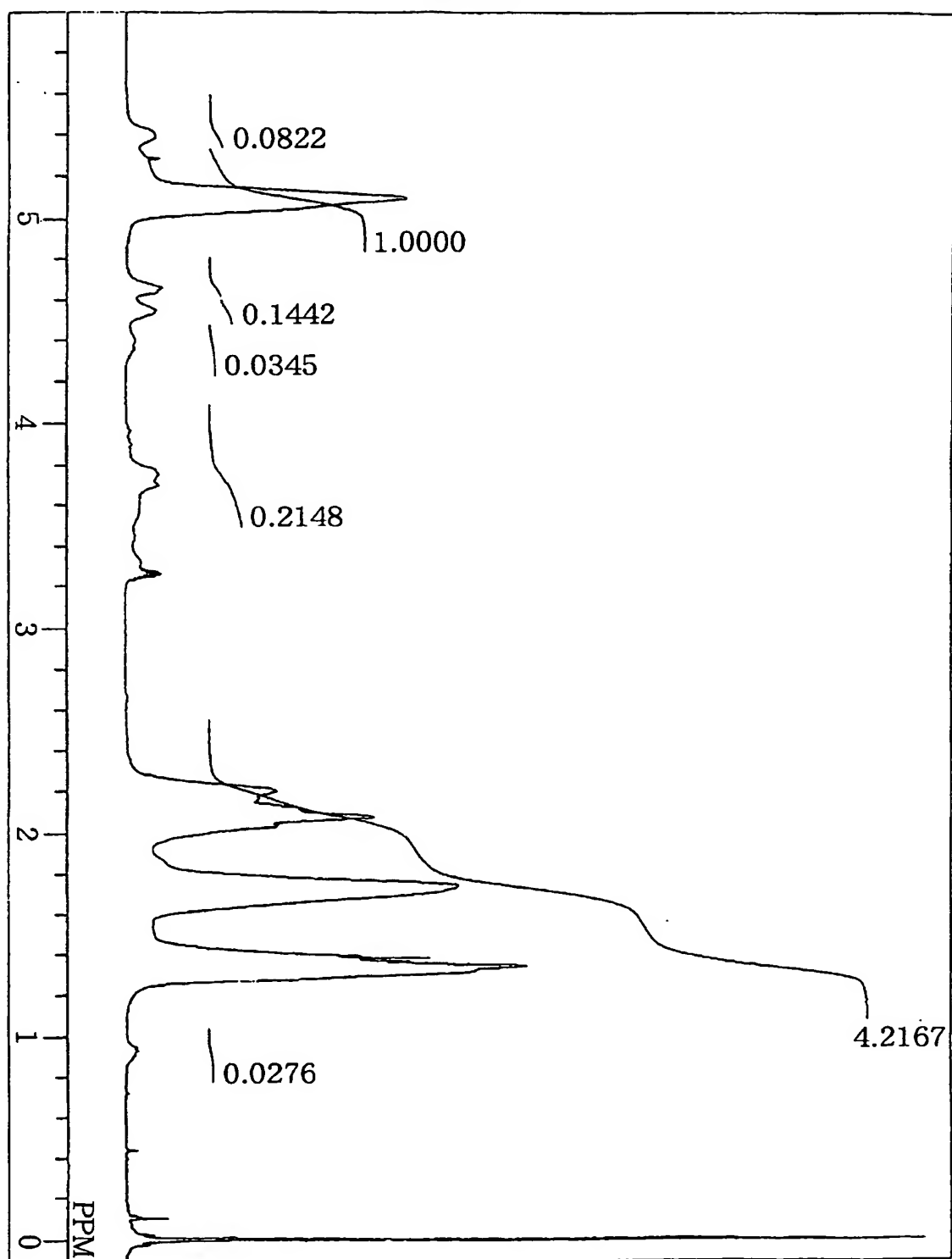
5 / 10

第5図



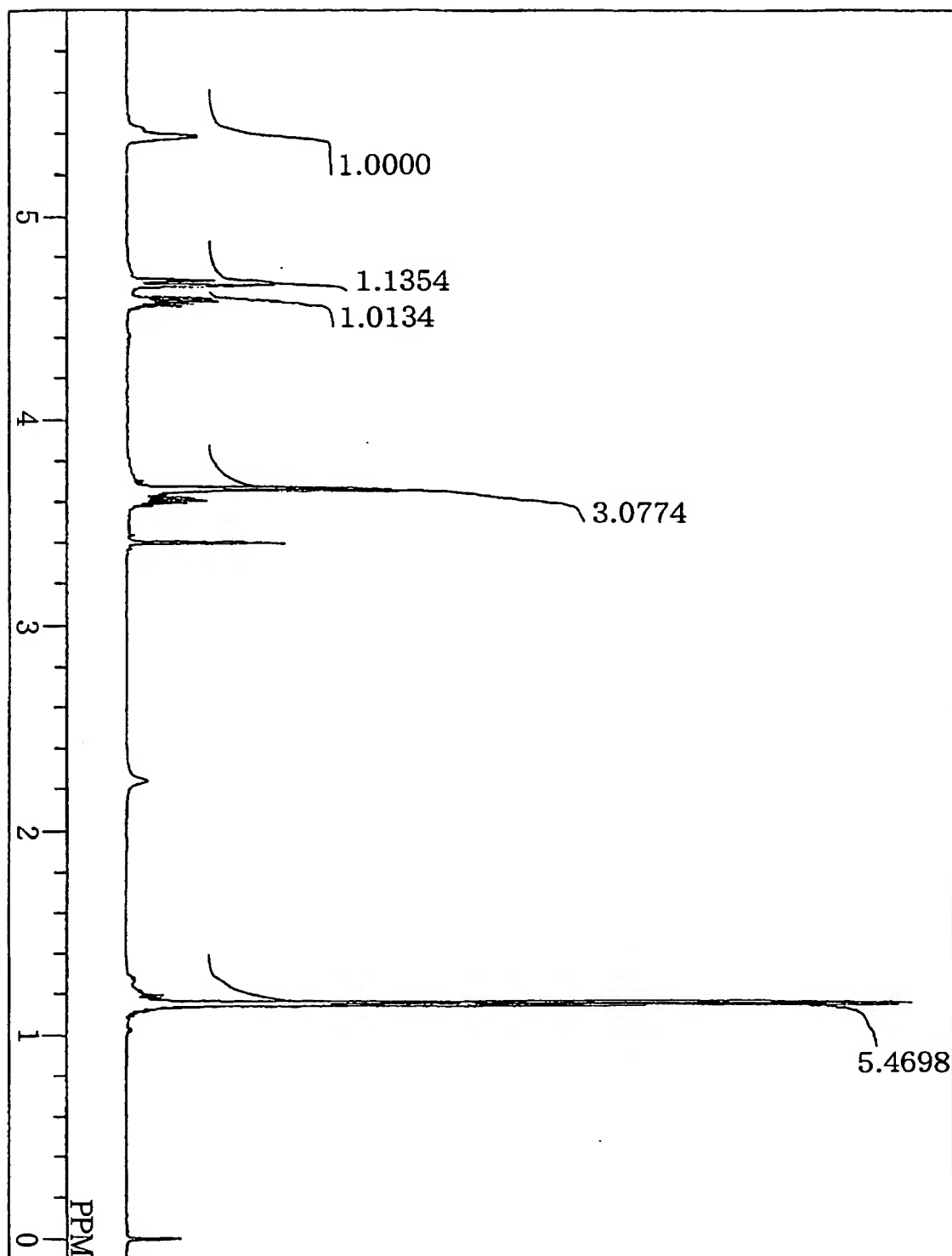
6 / 10

第6図



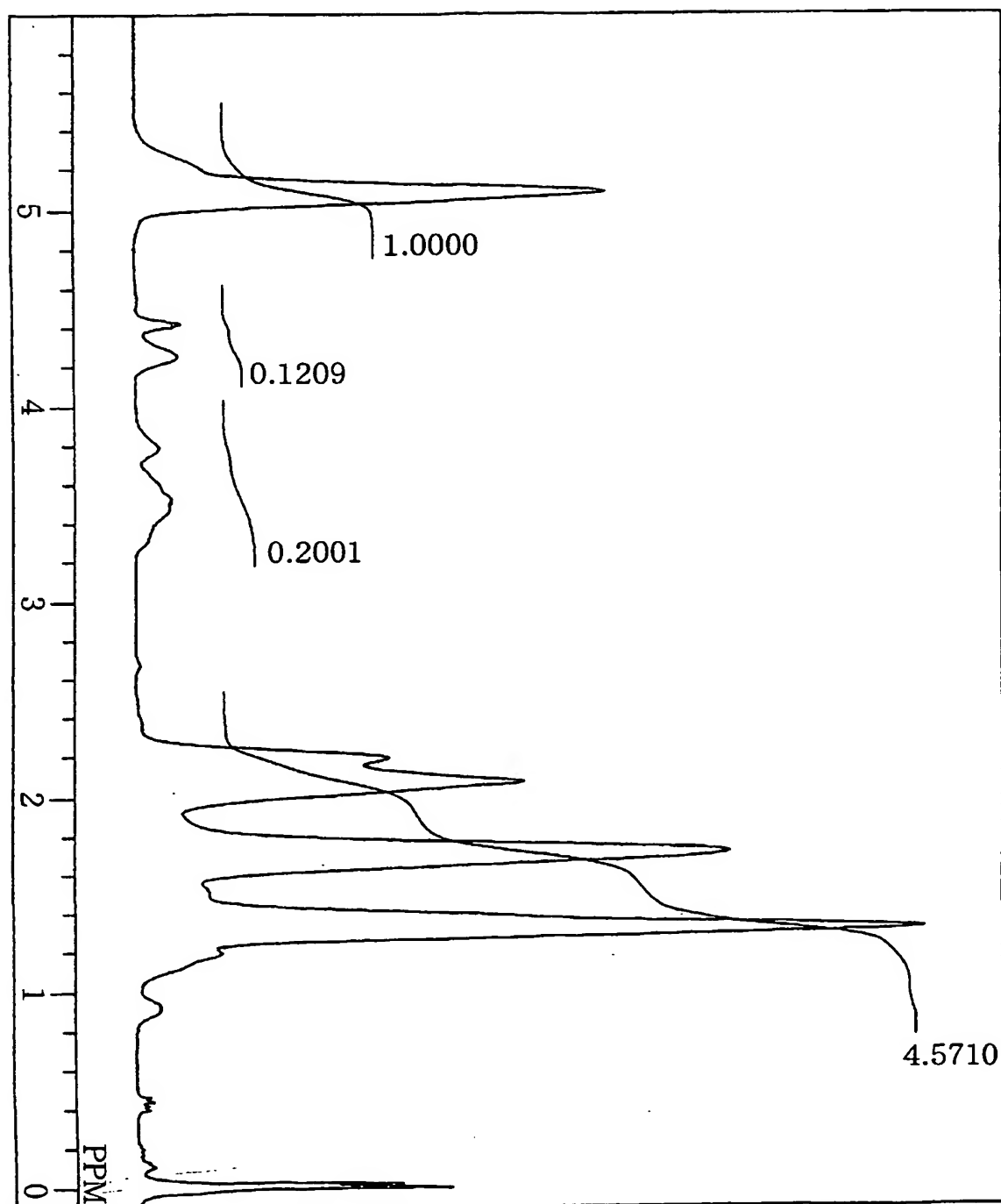
7 / 10

第7図



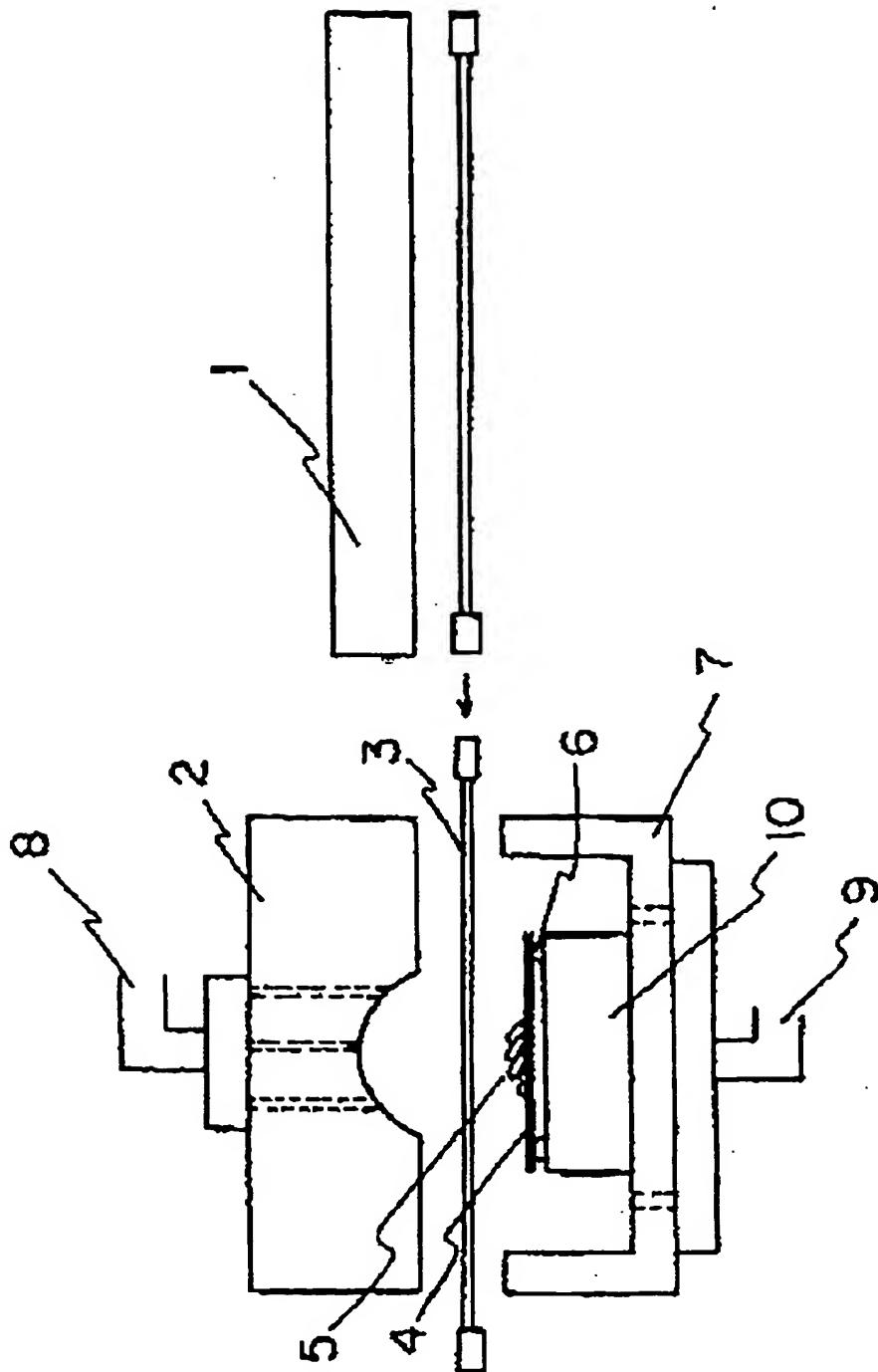
8 / 10

第 8 図



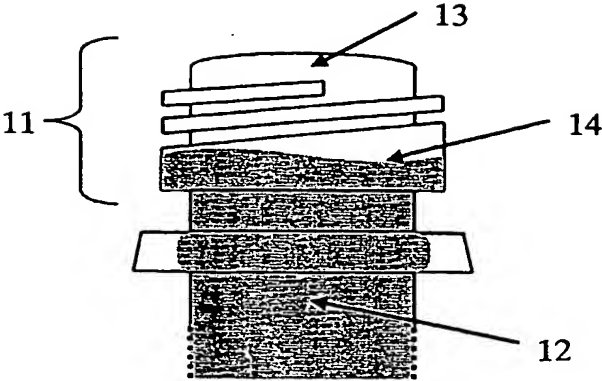
9 / 10

第9図



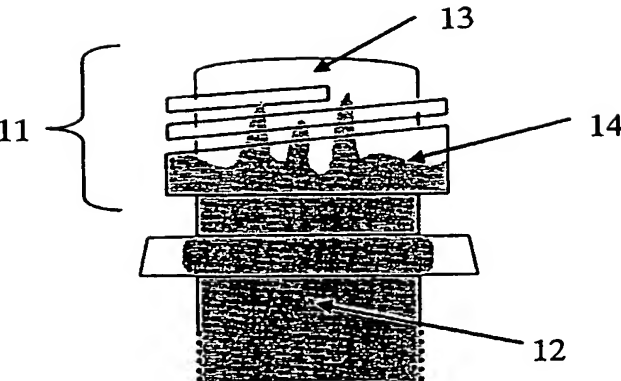
10 / 10

第10図



パリソン本体側

第11図



パリソン本体側

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F C08F8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F C08F8/00-8/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-338714 A (Kao Corp.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims (Family: none)	1-3, 5 4, 6-53

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 August, 2002 (01.08.02)

Date of mailing of the international search report  
13 August, 2002 (13.08.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F C08F8/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F C08F8/00-8/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 10-338714 A (花王株式会社)	1-3, 5
A	1998. 12. 22、特許請求の範囲 & ファミリーなし	4, 6-53

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 08. 02

国際調査報告の発送日

13.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6844